

Physica Lib.

SEP 13 1937

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

von
H. GEIGER

106. BAND. 7. UND 8. HEFT

MIT 60 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. AUGUST 1937)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwangsläufig in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Verfügung zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Die notwendig gewordene Umfangverminderung der Zeitschrift für Physik macht es erforderlich, an die zur Veröffentlichung eingesandten Arbeiten einen schärferen Maßstab anzulegen als bisher. Die Anforderungen, welche in Zukunft an alle Arbeiten in sachlicher und formaler Hinsicht gestellt werden, sind aus den untenstehenden Richtlinien zu ersehen. Der Herausgeber knüpft daran die Bitte, daß jeder Autor durch Kürze und Klarheit seines Manuskriptes zur Hebung der Zeitschrift beitragen möge. Nicht die Länge bestimmt den Wert einer Arbeit, sondern der Umfang der neuen Erkenntnisse und die Prägnanz der Darstellung.

Richtlinien.

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrunde des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Ziels einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind entweder in Tabellen oder in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können in der bisher üblichen Breite keinesfalls mehr aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien voll entsprechen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Über den Rotationsisotopieeffekt im Bandenspektrum Cadmiumhydrid-deuterid.

Von **Otto Deile**.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1937.)

Die 0—0-Bande des $^2\Pi - ^2\Sigma$ -Übergangs des Cadmiumdeuterids wurde aufgenommen und analysiert. Die erhaltenen Werte wurden mit den von Svensson bei Cadmiumhydrid ermittelten verglichen. Die Meßgenauigkeit erlaubte nicht nur die bekannte Wirkung der Kernmasse auf die Rotationsstruktur, sondern auch die indirekte Wirkung auf die Feinstruktur in allen Einzelheiten zu verfolgen und mit der Theorie zu vergleichen. Für den Grundterm $^2\Sigma$ wurde festgestellt, daß sich die Spinaufspaltung bei größerer Masse verkleinert, in quantitativer Übereinstimmung mit den von Van Vleck entwickelten Formeln. Auch die Λ -Verdopplung des $^2\Pi$ -Terms wird erwartungsgemäß verringert. Die Spinaufspaltungsweite des $^2\Pi$ -Terms zeigt dagegen eine Vergrößerung bei größerer Masse des Moleküls. Alle Unterschiede zwischen CdH und CdD sind auf teils direkte, teils indirekte Massenwirkung zurückzuführen. Die bestimmten Konstanten besitzen die unter Berücksichtigung des Massenverhältnisses zu erwartenden Größen.

Einleitung. Für die Untersuchung der Bandenspektren isotoper Moleküle war die Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops von größter Bedeutung. Der große Unterschied der reduzierten Massen von Hydrid und Deuterid um fast den Faktor 2 gestattete eine bedeutend genauere Nachprüfung der bandenspektroskopischen Isotopiegesetze, als sie in allen anderen Fällen möglich war.

Außer der aus der Änderung des Trägheitsmomentes entstehenden Verschiebung der Rotations- und Schwingungstermfolgen findet auch noch durch die Variation der Rotationsenergie und die damit verbundene veränderte Wechselwirkung der Rotation mit den anderen Impulsvektoren des Molekülmodells eine Beeinflussung der Kopplungsverhältnisse statt. Tatsächlich ist in allen bisherigen Untersuchungen, soweit sie sich nicht auf Banden mit $\Lambda = 0$, $\Sigma = 0$ bezogen, ein Einfluß der Isotopie auf die Multiplettstruktur beobachtet.

Diesen Einfluß an einem verwickelteren Fall genau zu untersuchen und mit der Theorie zu vergleichen, ist Zweck der vorliegenden Arbeit. Ein solcher Vergleich ist sozusagen die Probe aufs Exempel der in den letzten Jahren bis zu den feinsten Einzelheiten entwickelten Bandentheorie, denn die durch die Änderung der Masse bewirkten Veränderungen der Kopplung der einzelnen Drallvektoren läßt sich in der Rechnung angeben. Anderer-

seits kann man aus diesem Vergleich auch ein Urteil darüber gewinnen, ob tatsächlich alle Verschiedenheiten auf den Einfluß der Masse zurückzuführen sind, oder ob noch kleine Unterschiede im Felde der beiden Isotopen mitwirken.

Als günstiges Objekt zur Untersuchung dieser Frage dient hier das Cadmiumdeuterid, dessen 0—0-Bande einer eingehenden Analyse unterzogen wird.

Zum Vergleich wird dabei Svenssons¹⁾ Material über Cadmiumhydrid benutzt.

Experimentelles. Die Anregung der Banden geschah durch einen Cadmiumbogen, der in einer Deuteriumatmosphäre von 20 cm Druck brannte. Das Deuterium war durch Elektrolyse von 99,5 %igem schwerem Wasser gewonnen worden. Um einerseits ein reines Spektrum zu erhalten und andererseits eine möglichst lange Brenndauer zu erreichen, wurde nach mehreren Vorversuchen die Elektrodenkonstruktion schließlich so gewählt, daß der Bogen zwischen einem gekühlten Kupferstift als Anode und einer mit Cadmium gefüllten Pfanne als Kathode brannte.

Das Zünden des Bogens erfolgte durch Zusammendrehen der Elektroden, was von außen mittels eines konischen Schliffes bewerkstelligt werden konnte. Kurz nach dem Einsetzen der Entladung überzog sich der Kupferstift der Anode mit einem Cadmiumbelag, so daß von nun an der Bogen nur noch zwischen reinem Metall brannte.

Die Anordnung gestattete bei einer Füllung der Kathode mit 30 g Cadmium eine Betriebsdauer von 8 Stunden bei 440 Volt Klemmspannung und einer Stromstärke von 2 bis 3 Amp.

Die endgültigen Aufnahmen wurden in der zweiten Ordnung eines 3 m-Gitters ausgeführt. Die Dispersion ist in dieser Ordnung $2,6 \text{ \AA/mm}$, das Auflösungsvermögen 140000.

Da die Banden verhältnismäßig lichtstark waren, genügte zur Aufnahme eine Belichtungszeit von 40 bis 80 Minuten; bei länger belichteten Aufnahmen waren die Platten (Eisenberger Ultrarapid) schon wesentlich überexponiert.

Die so erhaltenen Aufnahmen zeigten keine Verunreinigungen. Eine Isotopieaufspaltung durch die Cadmiumisotope, die beim $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ -System $0,3 \text{ cm}^{-1}$ erreicht²⁾, wurde nicht beobachtet. Auch lagen in dem Bereich der hier untersuchten Banden keine störenden starken Atomlinien.

¹⁾ E. Svensson, ZS. f. Phys. **59**, 333, 1930. — ²⁾ A. Heimer, E. Hulthén, Naturwiss. **24**, 377, 1936.

Die Ausmessung der Platten erfolgte mit einem Zeisschen Meßmikroskop. Die Wellenzahlen wurden nach denen des Eisens interpoliert; es ergab sich, daß die Wellenzahlen des Hydrids mit den von Svensson (l. e.) angegebenen übereinstimmten.

Die Meßgenauigkeit mußte im ungünstigsten Falle zu $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ angenommen werden, betrug aber bei den meisten Linien noch unter $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Die Analyse. Die untersuchte Bande des CdH und CdD gehört einem $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergang an.

Der untere $^2\Sigma$ -Term zeigt eine durch den Spin verursachte, mit der Rotation zunehmende Aufspaltung in zwei Systeme, die je nach Einstellung des Spins zu K hier mit F'_1 und F'_2 bezeichnet sind.

Der obere $^2\Pi$ -Term ist in zwei weit auseinanderliegende Komponenten $^2\Pi_{1/2} (\Omega = 1/2)$ und $^2\Pi_{3/2} (\Omega = 3/2)$ aufgespalten, wobei A , die Aufspaltungsweite für $K = 0$, beim Deuterid den sehr hohen Wert von 1007 cm^{-1} erreicht. Infolgedessen ist die Gesamtbande in zwei getrennt liegende Teilbanden $\lambda = 4500 \text{ \AA}$ und $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ aufgespalten.

Die Spinaufspaltung zieht eine unselbständige Entkopplung des Bahndrehimpulses nach sich, was hinwiederum zu einer beträchtlichen Aufspaltung der Niveaus bei $^2\Pi_{1/2}$ und einer sehr viel kleineren Aufspaltung im $^2\Pi_{3/2}$ -Term in F_d und F_e Anstoß gibt.

Die Bezeichnung der Terme erfolgt hier nach Mulliken. Die Linienindizes sind dem Endterm entsprechend gewählt. Zum Vergleich mit Svenssons Tabellen ist also nur nötig, die Indizes 1 und 2 zu vertauschen.

Außer den von Svensson, Hulthén¹⁾ und Weizel²⁾ angegebenen Kombinationsbeziehungen wurde noch folgende Relation zwischen beiden Teilbanden angenommen:

$$\begin{aligned} P_i(43)(J) - P_i(45)(J) &= R_i(43)(J-2) - R_i(45)(J-2) \\ &= Q_j(43)(J-1) - Q_j(45)(J-1), \end{aligned}$$

entsprechend für $i = 1,2$, $j = 2,1$. Die in Klammern gesetzten Werte (43) und (45) beziehen sich auf die Teilbanden $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ und $\lambda = 4500 \text{ \AA}$.

Es zeigten sich im Verlauf der Kombinationen keine bemerkenswerten Störungen.

Das Resultat der Analyse ist in Tabelle 1 und 2 mitgeteilt.

¹⁾ E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928. — ²⁾ W. Weizel, Erg.-Bd. Handb. d. Exper.-Phys., S. 200.

Tabelle 1. Cd D. $\lambda = 4500 \text{ \AA}$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma (\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2})$.

$J + 1/2$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
1	—	—	22225,0	22230,6	22234,6	22238,5
2	22215,5	22224,5	223,4	234,1	239,5	247,8
3	208,3	222,2	222,1	238,5	244,7	258,2
4	201,8	221,1	221,4	243,7	250,7	269,8
5	196,1	220,5	222,2	249,8	257,2	280,8
6	191,3	220,5	222,5	255,5	263,9	292,7
7	187,2	221,1	224,5	262,4	272,0	305,3
8	183,7	222,5	226,7	270,1	280,7	318,7
9	180,9	224,5	229,7	278,3	290,2	332,6
10	178,8	227,0	233,2	287,3	300,3	347,1
11	177,5	229,7	237,4	296,8	310,6	362,5
12	176,7	233,8	242,4	307,0	321,4	387,3
13	176,7	238,9	247,8	317,7	333,4	394,2
14	177,5	243,7	254,2	329,4	346,0	412,0
15	178,8	249,8	261,2	341,8	359,2	429,8
16	180,9	256,5	268,7	354,5	372,9	448,0
17	183,7	263,9	277,1	368,2	387,4	467,0
18	187,2	271,9	286,0	382,1	402,3	486,6
19	191,3	280,7	295,8	397,1	417,8	507,1
20	196,1	290,1	306,3	412,0	434,6	527,8
21	201,8	300,1	317,6	428,4	451,5	549,6
22	208,2	311,3	329,4	445,3	469,3	571,5
23	215,5	322,9	341,7	462,8	487,7	594,7
24	223,4	335,1	355,3	481,0	506,9	618,3
25	232,1	348,2	369,4	500,0	526,6	642,4
26	241,6	362,3	384,1	519,5	546,9	667,1
27	251,9	376,7	399,5	539,6	568,0	692,9
28	262,4	392,0	415,8	560,5	—	720,1
29	273,4	408,1	432,9	—	—	—
30	—	425,0	450,5	—	—	—
31	—	442,4	469,3	—	—	—
32	—	460,8	488,5	—	—	—
33	—	480,0	508,8	—	—	—
34	—	500,0	520,0	—	—	—
35	—	520,8	—	—	—	—
36	—	542,5	—	—	—	—
37	—	565,9	—	—	—	—

Tabelle 2. Cd D. $\lambda = 4300 \text{ \AA}$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma (\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2})$.

$J + 1/2$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
1	—	—	—	—	23240,8	23245,8
2	—	—	23230,4	23240,6	245,6	255,5
3	23214,3	23229,3	229,3	244,5	250,9	266,0
4	207,8	228,2	229,3	249,7	256,8	277,5
5	201,9	228,1	229,7	255,5	263,4	289,4
6	197,2	228,2	231,1	261,9	270,7	300,7
7	193,2	229,7	233,2	269,2	278,6	314,4
8	189,9	231,1	235,1	276,4	287,1	328,1
9	187,2	233,0	238,9	284,6	296,7	342,5
10	185,1	236,0	243,0	293,8	307,0	357,7
11	184,0	239,8	247,9	303,7	317,5	373,5

$J + \frac{1}{2}$	P_2	P_1	Q_2	Q_1	R_2	R_1
12	183,5	244,4	253,3	313,9	329,0	389,5
13	183,8	249,7	259,4	325,3	341,0	406,6
14	185,1	255,5	266,4	337,1	353,9	424,8
15	186,1	262,0	273,8	349,6	367,8	443,2
16	188,5	268,7	282,2	362,8	381,6	462,3
17	191,6	277,2	291,1	376,7	396,4	482,1
18	195,5	285,8	300,9	391,1	412,0	502,3
19	200,2	295,5	311,5	406,6	428,3	523,2
20	205,7	305,7	322,6	422,5	445,2	544,5
21	211,9	316,1	334,4	438,8	462,6	567,1
22	218,9	328,2	347,2	456,4	481,2	590,3
23	226,5	340,5	360,4	474,5	500,1	614,1
24	235,1	353,9	374,8	493,5	519,6	638,5
25	244,5	367,9	389,5	512,8	540,1	663,3
26	254,5	382,4	404,7	532,9	561,1	689,1
27	265,3	397,5	421,5	553,9	583,0	715,8
28	277,0	414,0	438,9	575,5	605,6	742,6
29	289,4	431,0	456,5	597,8	628,9	770,2
30	302,7	448,6	475,1	620,9	652,5	799,0
31	316,6	467,2	494,7	644,6	677,7	827,1
32	332,2	486,3	514,7	669,3	703,1	—
33	—	506,4	535,8	694,6	729,5	—
34	—	526,9	557,9	720,7	—	—
35	—	—	—	747,4	—	—
36	—	—	—	774,7	—	—
37	—	—	—	803,0	—	—

Fig. 1 stellt das Fortratdiagramm der Teilbande 4300 dar, die gestrichelten Kurven beziehen sich auf das Hydrid. Man erkennt, daß beim Deuterid infolge der größeren Trägheitsmomente die Parabeln steiler ver-

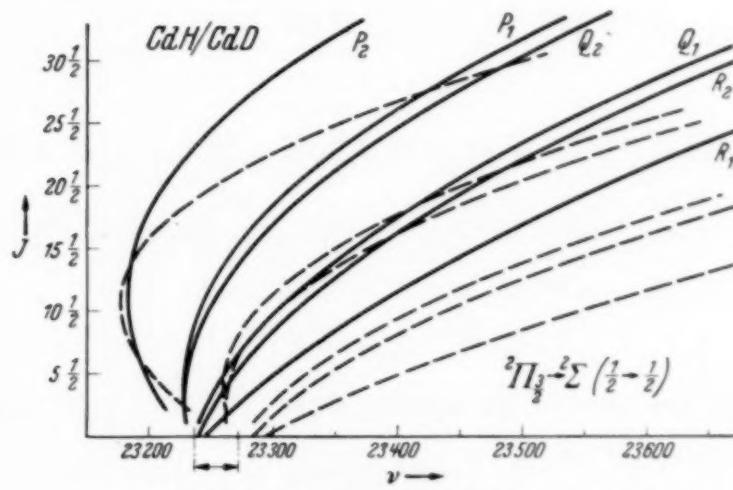


Fig. 1. Fortratdiagramm der Bande bei 4300 Å. E.

laufen und einen größeren Krümmungsradius haben. Die Verschiebung der Nulllinien, die von der Halbzahligkeit der Schwingungsquanten herrührt, ist an der ν -Skala angezeichnet.

Zur Berechnung der Konstanten müssen die Terme isoliert werden. Dies geschieht nach den bekannten Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{ll} {}^2\Pi_{3/2} & R_1(J) - P_1(J) = F'_{2c}(J+1) - F'_{2c}(J-1) = \Delta_2 F'_{2c}, \\ & R_2(J) - P_2(J) = F'_{2d}(J+1) - F'_{2d}(J-1) = \Delta_2 F'_{2d}, \\ {}^2\Pi_{1/2} & R_1(J) - P_1(J) = F'_{1c}(J+1) - F'_{1c}(J-1) = \Delta_2 F'_{1c}, \\ & R_2(J) - P_2(J) = F'_{1d}(J+1) - F'_{1d}(J-1) = \Delta_2 F'_{1d}, \\ {}^2\Sigma & R_1(J-1) - P_1(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J), \\ & R_2(J-1) - P_2(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J). \end{array} \right\} \quad (1)$$

Die Werte der $\Delta_2 F$ sind bei den entsprechenden Termen angegeben.

Der ${}^2\Sigma$ -Term.

Für den Grundterm ist $A = 0$; damit sind zwangsläufig die Kopplungsverhältnisse des Falles b verwirklicht. Die Rotationsenergie in irgendeinem Niveau dieses Zustandes ist gegeben durch¹⁾:

$$\begin{aligned} F''(J) = & B_v \left[Y \frac{A}{2} + (J + \frac{1}{2})^2 - A^2 \pm \frac{1}{2} [(J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)^2 A]^{1/2} \right] \\ & + D_v J^2 (J+1)^2 + \frac{\gamma}{2} [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)], \end{aligned} \quad (2)$$

wo $Y = A/B$. Setzt man darin $A = 0$, $Y = 0$, $S = \pm \frac{1}{2}$ und $J = K + \frac{1}{2}$ bzw. $J = K - \frac{1}{2}$ für F''_1 und F''_2 , so erhält man die durch die Aufhebung der Spinentartung durch die Rotation entstehenden zwei Reihen:

$$F''_1(K) = B''_v K(K+1) + D''_v K^2(K+1)^2 + \frac{\gamma}{2} K \quad (3a)$$

und

$$F''_2(K) = B''_v K(K+1) + D''_v K_2(K+1)^2 - \frac{\gamma}{2} (K+1). \quad (3b)$$

Der Ausdruck führt durch Bildung des Mittelwertes zu der Differenz

$$\begin{aligned} \Delta_2 F''(K) &= F''(K+1) - F''(K-1) \\ &= 4 B''_v (K + \frac{1}{2}) + 8 D''_v (K + \frac{1}{2})^3 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Aus dem Bandenspektrum bestimmt man $\Delta_2 F''$ nach den in (1) angegebenen Differenzen, indem man in

$$\Delta_2 F''_1(J): K = J - \frac{1}{2}$$

und in

$$\Delta_2 F''_2(J): K = J + \frac{1}{2}$$

¹⁾ E. L. Hill, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **32**, 266, 1928.

setzt. Gleichung (4) kann in der Form

$$4B_v'' + 8D_v''(K + \frac{1}{2})^2 + \dots = \frac{\Delta_2 F''(K)}{K + \frac{1}{2}} \quad (5)$$

geschrieben werden.

Tabelle 3. $\Delta_2 F''$ für ${}^2\Sigma$ -Term.

$J + \frac{1}{2}$	$\Delta_2 F''_2(J)$	$\Delta_2 F''_1(J)$	K	$\Delta_2 F''(K)$
1	—	—		
2	26,4	16,4	2	26,7
3	37,7	27,0	3	37,8
4	48,8	37,8	4	49,0
5	59,5	49,3	5	59,6
6	70,1	59,7	6	70,2
7	80,5	70,4	7	80,8
8	91,2	81,1	8	91,6
9	102,0	91,9	9	102,3
10	112,7	102,8	10	113,0
11	123,6	113,3	11	123,6
12	133,8	123,7	12	134,0
13	143,9	134,3	13	144,2
14	154,7	144,5	14	155,3
15	165,3	155,8	15	165,6
16	175,8	166,0	16	176,0
17	185,9	176,3	17	186,2
18	196,1	186,4	18	196,3
19	206,3	196,6	19	206,6
20	216,2	207,0	20	216,4
21	226,3	216,6	21	226,5
22	236,1	226,6	22	236,2
23	246,0	236,4	23	246,2
24	255,6	246,4	24	255,8
25	265,2	256,0	25	265,5
26	274,7	265,8	26	274,9
27	284,3	275,1	27	284,5
28	294,1	284,8	28	294,3
29		294,5	29	29
30		303,0	30	30
31		312,7		31
32		320,7		32

Tabelle 4. Δr_{12} für ${}^2\Sigma$ -Term.

K	Cd D cm^{-1}	Korr.	Cd H cm^{-1}	Korr.
1	0,4	0,47	0,8	0,89
2	1,1		1,3	
3	1,1		2,1	
4	1,1		2,7	
5	1,6	1,73	2,3	3,27
6	1,5		3,8	
7	2,0		4,5	
8	2,3		5,1	
9	2,8		5,6	
10	3,4	3,25	6,2	6,12
11	3,6		6,6	
12	3,7		7,3	
13	4,0		7,8	
14	4,3		8,2	
15	4,9	4,60	8,8	9,20
16	4,9		9,2	
17	5,3		9,6	
18	5,4		10,2	
19	5,8		10,6	
20	6,3	5,95	10,8	11,33
21	6,2		11,4	
22	6,6		11,6	
23	6,7		12,0	
24	6,9		12,4	
25	7,1	7,10	12,8	13,27
26	7,3		12,9	
27	7,5		13,9	
28	7,7		14,8	
29	7,9			
30	8,0	8,00		
31	8,4			
32	8,5			
33	8,8			
34	9,2			

Trägt man $\frac{\Delta_2 F''(K)}{K + \frac{1}{2}}$ als Ordinate und $(K + \frac{1}{2})^2$ als Abszisse auf, so lässt sich B_v'' graphisch interpolieren. Ähnlich erfolgt dann auch die Bestimmung von D_v'' . Die so bestimmten Werte, die auch für das Hydrid neu berechnet wurden, sind in Tabelle 5 angegeben.

Die Spinverdopplung. Die Differenz $F'_1(K) - F'_2(K)$ aus Gleichung (3) gibt die zu gleichen K gehörigen Δr_{12} .

Es ergibt sich:

$$\Delta \nu_{12} = \gamma (K + \frac{1}{2}). \quad (6)$$

Tabelle 4 enthält die für CdH und CdD aus den Frequenzen bestimmten Werte von $\Delta \nu_{12}$.

In Fig. 2 sind die $\Delta \nu_{12}$ für beide Moleküle aufgetragen. Aus dem Verlauf der Werte ist zu ersehen, daß nur für kleine Rotationsquantenzahlen eine lineare Zunahme mit K stattfindet. Oberhalb $K = 15$ tritt ein immer langsameres Anwachsen der Aufspaltung klar hervor.

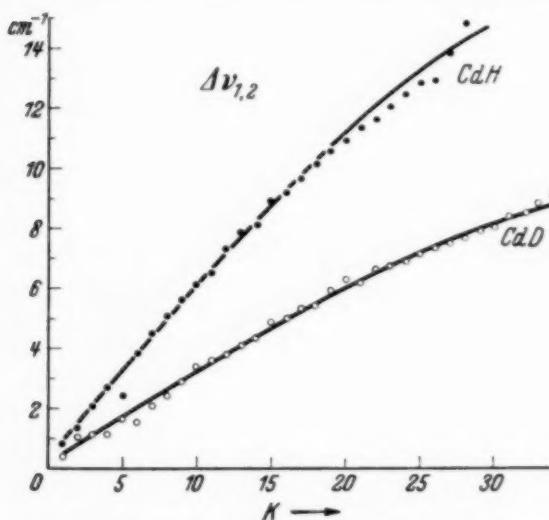


Fig. 2. Aufspaltung des $^2\Sigma$ -Terms $\Delta\nu_{12}$ für CdH und CdD.

Diese Erscheinung ist verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß mit zunehmender Rotation eine Streckung des Moleküls und damit eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes auftritt. Mulliken und Christy¹⁾ geben eine Beziehung für die Änderung von γ mit der Rotation und kommen auf die Form:

$$\gamma = \gamma_0 [1 - 2u^2 K(K+1) + \dots], \quad (7)$$

wobei u^2 gegeben ist durch:

$$u^2 = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2}. \quad (8)$$

Im vorliegenden Falle wurden die u^2 aus Svenssons Werten für B_e und ω_e berechnet unter der Annahme, daß B_e^i und ω_e^i durch Multiplikation mit ϱ^2 bzw. ϱ bestimmt werden können. Es ergab sich für den $^2\Sigma$ -Term:

$$\text{CdH: } u^2 = 0,57 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{CdD: } u^2 = 0,29 \cdot 10^{-4}.$$

In der Tabelle 4 sind in den letzten Spalten die so korrigierten Werte angegeben, die auch zur Festlegung der ausgezogenen Kurve in Fig. 2 benutzt wurden. Es ist ersichtlich, daß eine gute Übereinstimmung, namentlich bei den Werten für das Deuterid, auftritt.

Die Kenntnis der Werte von $\Delta \nu_{12}$ für Hydrid und Deuterid eines Atoms gibt die Möglichkeit, den von Van Vleck²⁾ für den Fall der „Pure precession“ festgestellten Zusammenhang zwischen γ und B_v nachzuprüfen.

Die durch ihn aufgestellte Beziehung

$$-\gamma_0 = \frac{2AB_v l(l+1)}{\nu(\Pi\Sigma)} = \frac{4AB_v}{\nu(\Pi\Sigma)} \quad (9)$$

¹⁾ R. S. Mulliken, A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87, 1931. — ²⁾ J. H. Van Vleck, ebenda **33**, 502, 1929.

gibt eine lineare Abhängigkeit der Aufspaltungskonstanten von B_v . In Tabelle 5 sind die aus Gleichung (9) errechneten Werte angegeben. Während bisher meistens nur die Änderung der γ_0 mit A (Weite des Spindoublets) untersucht wurde, ist hier die Nachprüfung bei einer Variation von B_v möglich. Unter Verwendung von (9) folgt aus dem beobachteten Wert von Δr_{12} (CdH) durch entsprechende Anwendung der B_v'' (CdD)

$$\Delta r_{12}(\text{CdD}) = 0,30$$

in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert.

Tabelle 5. Konstante des $^2\Sigma$ -Terms.

	B_v in cm^{-1}	$-D_v \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$I_v \cdot 10^{-40} \text{ g cm}$	$r_v \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	γ_0 beob.	γ ber. *
Cd H	$5,325 \pm 0,003$	$3,20 \pm 0,03$	$5,201 \pm 0,002$	1,77	0,59	0,926
Cd D	$2,707 \pm 0,002$	$0,75 \pm 0,04$	$10,232 \pm 0,002$	1,77	0,31	0,47

* Nach J. H. Van Vleck.

Der $^2\Pi$ -Term.

Im oberen Zustand ist A gleich 1. Der Spin hat dadurch die Möglichkeit, sich nach der Kernverbindungsleitung zu orientieren, so daß Hunds Fall a möglich ist.

Wie systematische Untersuchungen von Jevons¹⁾, Mulliken u. a. zeigen, nähert sich der $^2\Pi$ -Term bei den $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergängen der Hydride mit zunehmendem Atomgewicht immer mehr dem Fall a .

Zur Bestimmung der Konstanten soll hier deshalb eine von Mulliken-Christy abgeleitete Beziehung benutzt werden, die beiden Fällen gerecht wird.

Es ist

$$\begin{aligned} F(J) = & B'_v [(J + 1/2)^2 - 1 \pm 1/2 X] + 1/2 [o + 1/2 p^* + q^*(J + 1/2)^2] \\ & \pm 1/2 X^{-1} \cdot [(2 - Y)(o + 1/2 p^* + q^*) + (p^* + 2q^*)(J - 1/2)(J + 3/2)] \\ & + [\pm] 1/2 (J + 1/2) \{ [\pm 1 + X^{-1}(2 - Y)] (1/2 p + q) \\ & + 2 X^{-1} \cdot q \cdot (J - 1/2)(J + 3/2) \} + D'_v (J + 1/2)^2 + \dots \quad (10) \end{aligned}$$

Dabei bezieht sich $+$ auf $^2\Pi_{3/2}$, $-$ auf $^2\Pi_{1/2}$ und bei den geklammerten Vorzeichen $[\pm]$ ist $[+]$ für F_d und $[-]$ für F_e gültig.

Zur Bestimmung von B' benutzen wir den Mittelwert von F'_d und F'_e und erhalten:

$$1/2 [F'_d(J) + F'_e(J)] = F'_{de}(J) = B'(J + 1/2)^2 + D'_v (J + 1/2)^4. \quad (11)$$

¹⁾ W. Jevons, Report on bandspectra of diatomic molecules. Cambridge 1932.

Dabei ist

$$B' = B_v + \frac{q}{2} \pm \frac{p+2q}{2X}. \quad (12)$$

Im vorliegenden Falle wurde wegen der Kleinheit von q B' ohne Berücksichtigung der zwei nächsten Terme in Gleichung (12) bestimmt.

Durch Differenzbildung folgt auch hier

$$\begin{aligned} A_2 F'_{dc}(J) &= F'_{dc}(J+1) - F'_{dc}(J-1) \\ &= 4 B'_v (J + 1/2) + 8 D'_v (J + 1/2)^3. \end{aligned} \quad (13)$$

$A_2 F'_{dc}(J)$ wird aus den Beziehungen (1) bestimmt und B'_v, D'_v wie oben graphisch ermittelt.

Die Spinaufspaltung. Die Spinaufspaltung erreicht bei vorliegendem Fall außerordentlich große Werte. Für die Rotation $K = 0$ wurde aus dem

Fortratdiagramm $\Delta^2\Pi = 1001$ bei CdH und $\Delta^2\Pi = 1007$ bei CdD bestimmt.

Nach Hulthén¹⁾ besteht zwischen der Weite der Dublettaufspaltung im $^2\Pi$ -Term und der Aufspaltung des $^2\Sigma$ -Terms eine Beziehung, nach der sich größtenteils ergibt

$$\Delta^2\Pi : \Delta r_{12} \approx M : \mu,$$

worin M die Kernmasse, μ die Elektronenmasse bedeutet. In unserem Falle ergibt sich überraschend gut für CdH: 1700, für CdD: 3320.

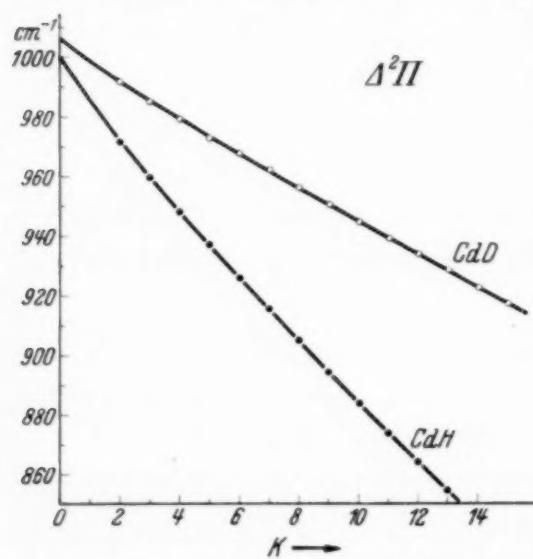


Fig. 3. Aufspaltung des $^2\Pi$ -Terms bei CdH und CdD.

Die Änderung der Aufspaltung mit K kann man aus den Frequenzen durch folgende Differenzen bestimmen, wenn man berücksichtigt, daß bis $K = 10$ die A -Verdopplung des $^2\Pi_{3/2}$ -Terms verschwindet:

$$P_1(43) - Q_1(45) + P_2(43) - Q_2(45) = 2 \Delta^2\Pi.$$

In Tabelle 6 und in Fig. 3 sind die für beide Moleküle ermittelten Werte aufgetragen.

Es ist ersichtlich, daß bei dieser Spinaufspaltung einem größeren B_v eine geringere Aufspaltung entspricht. Am Moleküllmodell kann diese Tatsache folgendermaßen verständlich gemacht werden: Der Abstand der beiden Komponenten des $^2\Pi$ -Terms wächst mit dem Winkel zwischen

¹⁾ E. Hulthén, ZS. f. Phys. **45**, 331, 1927.

Rotationsachse und S . Ein Vergrößern des B_v wird aber eine stärkere Ankopplung des Spins an die Rotationsachse bewirken, so daß damit Σ und dadurch auch die Differenz $\Omega_1 - \Omega_2$ kleiner wird.

Tabelle 6. Spinaufspaltung der $^2\Pi$ -Terme.

K	Cd H	Cd D	K	Cd H	Cd D
1	—	—	10	883,9	944,8
2	971,4	991,5	11	873,7	939,2
3	959,7	985,5	12	863,8	934,0
4	948,2	979,0	13	854,2	928,4
5	937,0	973,7	14	844,6	922,5
6	926,0	968,0	15	835,4	917,0
7	916,2	962,1	16	826,4	911,7
8	904,7	956,1	17	817,6	906,6
9	894,2	950,3	18	809,0	901,0

Die Größe von A bei bekanntem $A^2\Pi$ kann aus Gleichung (2) durch folgendes Verfahren bestimmt werden:

Es ist, wenn wir $A = 1$, $\Sigma = \pm 1/2$ setzen und die Differenz bilden:

$$F'_2(K) - F'_1(K) = A^2\Pi \approx B \left[\left\{ 4(K + 1/2)^2 + \frac{A}{B} \left(\frac{A}{B} - 4 \right) \right\}^{1/2} - 2(K + 1/2) \right], \quad (14)$$

A ergibt sich daraus zu

$$A = 2B + \{4B^2 + A^2\Pi(A^2\Pi + 2B(2K + 1))\}^{1/2}. \quad (15)$$

Unter Zugrundelegung der entsprechenden B'_v -Werte wurde A aus der Tabelle für $K = 2 - 10$ ermittelt und ergab sich zu

$$A \sim 1013 \text{ cm}^{-1}$$

in günstiger Übereinstimmung mit dem für CdD durch Extrapolation der Zweige bestimmten Wert $A = 1007 \text{ cm}^{-1}$. Ein Unterschied des A -Wertes bei Hydrid und Deuterid für $K = 0$, wie er aus Fig. 3 folgt, konnte auf diese Weise nicht ermittelt werden.

Die A -Verdopplung. Bestimmt man aus Gleichung (10) $F'_d - F'_e = \Delta r_{de}$, so kann man, da $Y \gg 1$ ist, für positive A setzen

$$\Delta r_{de}(J) = -p_0(J + 1/2). \quad (16)$$

Der entsprechende Wert für $^2\Pi_{3/2}$ ist hier, da Δr_{de} für diesen Term noch unterhalb der Meßgenauigkeit liegt, weggelassen.

Die A -Verdopplung ist nicht direkt aus dem Spektrum ablesbar, sondern kann nur durch die Doppeldifferenz

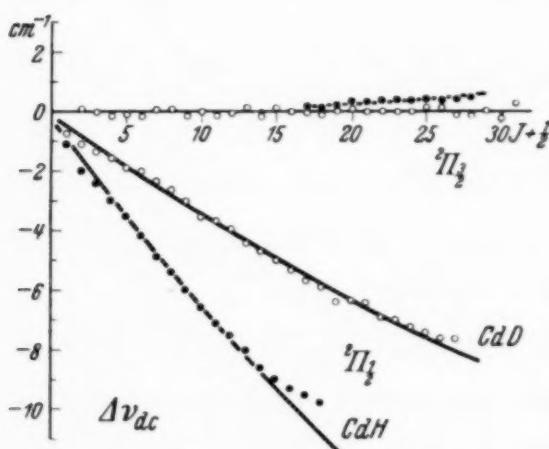
$$\Delta r_{de}(J + 1/2) = \pm 1/2 [(R_i(J) - Q_i(J)) - (Q_i(J + 1) - P_i(J + 1))] \\ i = 1, 2$$

bestimmt werden.

Tabelle 7. $\Delta \nu_{dc}$ für $^2H_{1/2} \cdot (-1)$.

$J + 1/2$	Cd D	Korr.	Cd H	Korr.	$J + 1/2$	Cd D	Korr.	Cd H	Korr.
1	0,8	0,49	1,1	0,9	15	5,0	4,92	9,0	9,4
2	1,2		2,0		16	5,4		9,3	
3	1,4		2,4		17	5,7		9,5	
4	1,6		3,0		18	5,9		9,8	
5	1,9	1,81	3,5	3,5	19	6,4			
6	2,0		4,2		20	6,3	6,30		
7	2,3		4,9		21	6,4			
8	2,6		5,4		22	6,9			
9	3,0		6,0		23	7,0			
10	3,6	3,40	6,6	6,5	24	7,2			
11	3,7		7,1		25	7,4	7,53		
12	3,8		7,5		26	7,6			
13	4,5		8,0		27	7,6			
14	4,7		8,6						

Wie man aus dem Termschema sieht, ist der so erhaltene Wert der Mittelwert zweier benachbarter Aufspaltungsweiten. Tabelle 7 und Fig. 4 geben die ermittelten Werte.

Fig. 4. Δ -Verdoppelung beim 2H -Term.

Die korrigierten Werte sind unter der Annahme

$$\text{CdH: } u^2 = 0,53 \cdot 10^{-4}, \\ \text{CdD: } u^2 = 0,27 \cdot 10^{-4}$$

wie oben unter Berücksichtigung der Änderung des Trägheitsmomentes mit J berechnet. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Die theoretische Änderung von p_0 beim Übergang von CdH zu CdD unter Berücksichtigung der entsprechenden B_v ist

aus Wert für CdH berechnet: $p_0 = 3,2$

beobachtet: $p_0 = 3,2$ für CdD.

p_0 hat nach Van Vleck den durch Gleichung (9) gegebenen Wert. Unter Benutzung von A , B_v ergibt sich somit auch hier unter der Annahme der „pure precession“

$$p_{\text{ber}} = 1,09 \text{ für CdH,} \\ = 0,55 \text{ für CdD.}$$

Tabelle 8. A_2F' für $^2\Pi$ -Term.

$J + 1/2$	$A_2 F'_2 d$	$A_2 F'_2 c$	$A_2 F'_1 d$	$A_2 F'_1 c$	$J + 1/2$	$A_2 F'_2 d$	$A_2 F'_2 c$	$A_2 F'_1 d$	$A_2 F'_1 c$
1	—	—	—	—	17	204,8	204,9	203,7	203,1
2	—	—	24,0	23,3	18	216,5	216,5	215,1	214,7
3	36,6	37,6	36,4	36,0	19	228,1	227,7	226,5	226,4
4	49,0	49,3	48,9	48,7	20	239,5	239,2	238,5	237,7
5	61,5	61,3	61,1	60,3	21	250,7	251,0	249,7	249,5
6	73,5	73,5	72,6	72,2	22	262,3	262,1	260,0	260,2
7	85,5	84,7	84,8	84,2	23	273,6	273,6	272,2	271,8
8	97,2	97,0	97,0	96,2	24	284,5	284,6	283,5	283,2
9	109,5	109,5	109,3	108,1	25	295,6	295,4	294,5	294,2
10	121,9	121,7	121,5	120,1	26	306,6	306,7	305,3	304,8
11	133,5	133,7	133,1	132,8	27	317,7	318,3	316,1	316,2
12	145,5	145,1	144,7	144,5	28	328,6	328,6		328,1
13	157,2	156,9	156,7	155,3	29	339,5	339,2		
14	168,8	169,3	168,5	168,3	30	349,8	350,4		
15	181,7	181,2	180,4	180,0	31	361,1	359,9		
16	193,1	193,6	192,0	191,5					

Tabelle 9. Konstante des $^2\Pi$ -Terms.

	B_v in cm^{-1}	$-D_v \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$I_v \cdot 10^{-40} \text{ g cm}$	r_v in Å	p_0 beob.	p_0 ber.
$^2\Pi_{1/2}$	Cd H	$5,962 \pm 0,003$	$2,80 \pm 0,04$	$4,646 \pm 0,003$	1,68	0,63
	Cd D	$3,032 \pm 0,004$	$0,70 \pm 0,02$	$9,135 \pm 0,003$	1,67	0,32
$^2\Pi_{3/2}$	Cd H	$6,038 \pm 0,003$	$3,00 \pm 0,04$	$4,587 \pm 0,002$	1,66	
	Cd D	$3,054 \pm 0,003$	$0,77 \pm 0,03$	$9,070 \pm 0,002$	1,66	

Aus der Diskrepanz mit den beobachteten Werten ist ersichtlich, daß der Fall der „pure precession“ bei CdH und CdD nicht vollkommen verwirklicht ist.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1936/37 am Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt.

Herrn Prof. Joos danke ich für die Anregung und sein stetes förderndes Interesse, Herrn Geheimrat Prof. M. Wien und Herrn Prof. Kulenkampff für die Überlassung der Institutsmittel.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1937.

Die Feinstrukturformel von Sommerfeld und der Elektronenspin.

Von S. C. Kar in Kalkutta.

(Eingegangen am 12. April 1937.)

Es wird mit Hilfe von zweideutigen Kugelflächenfunktionen die Sommerfeldsche Feinstrukturformel aus einem Paar geeignet ergänzter Schrödinger-Gleichungen abgeleitet. Daraus entsteht ein physikalisch faßbareres Bild vom Elektronenspin, der darin zu bestehen scheint, daß im bewegten Elektron eine von der Bewegungsenergie abhängige Zusatzladung erzeugt wird, welche positiv oder negativ werden kann.

1. Bekanntlich ist es bisher nur der Diracschen Theorie gelungen, die Feinstruktur des Alkaliatoms und dessen magnetische Anomalie richtig wiederzugeben. Bei den meisten Fragen der Struktur von Multipletts einfacher Bauart oder selbst im Kristalfelde hat aber, wie das auch bekannt ist, die Theorie der ein- bzw. zweideutigen Darstellungen der Drehgruppe ausgezeichnete Dienste geleistet. Damit wird die Frage aufgeworfen: Läßt sich nicht auch die Feinstruktur des Alkaliatoms erfassen mit Hilfe von Funktionen, die für die zweideutigen Darstellungen der Drehgruppe dieselbe Bedeutung haben mögen, welche für die eindeutigen Darstellungen der nämlichen Gruppe den gewöhnlichen Kugelflächenfunktionen zukommt? Solche Funktionen bieten sich doch in den Kugelflächenfunktionen halbganzen Indexpaars dar, nämlich Funktionen von der Gestalt

$$P_j^{-m}(\cos \vartheta) e^{\pm im\varphi} = (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^{j-m} (1-x^2)^j \cdot e^{\pm im\varphi},$$

wo $x = \cos \vartheta$ ist, j, m positive halbganze Zahlen sind und $m \leqq j$. Mit der Festsetzung, $(1-x^2)^{-\frac{m}{2}}$ sei immer mit positivem Vorzeichen zu nehmen, entsteht die Zweideutigkeit nur durch den Faktor $e^{\pm im\varphi}$ deswegen, weil φ und $\varphi + 2\pi$ nicht mehr gleichwertig sind. Die Theorie von zweideutigen Kugelflächenfunktionen obiger Art liegt meines Wissens in der betreffenden Literatur nicht fertig vor. Doch ist es ein leichtes, sich davon zu überzeugen, erstens daß $P_j^{-m}(x)$ der Gleichung

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d}{dx} \right\} P_j^{-m} + \left\{ j(j+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_j^{-m} = 0$$

(mit halbganzem j, m) genügt, und zweitens, daß $P_j^{-m}(x)$ über der ganzen Kugelfläche regulär ist. Ersteres geschieht etwa durch einfaches Einsetzen und letzteres durch die Betrachtung, daß die Potenz von $(1-x^2)$ in der

Entwicklung von $P_j^{-m}(x)$ mindestens $+\frac{m}{2}$ ist und somit $P_j^{-m}(x)$ zu $x = \pm 1$ nicht unendlich werden kann.

Nachstehend wollen wir zeigen, daß es tatsächlich möglich ist, ein Paar Gleichungen Schrödingerscher Bauart aufzustellen, das die Feinstruktur des Alkaliatoms richtig wiedergibt auf Grund von Zustandsfunktionen, die erwartungsgemäß die zweideutigen Kugelflächenfunktionen obiger Art enthalten.

2. Die relativistische Schrödinger-Gleichung für den Kepler-Fall schrieb man früher bekanntlich wie

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2}{c^2 h^2} \{(\varepsilon - U)^2 - \varepsilon_0^2\} \psi = 0,$$

wo $U = -\frac{Ze^2}{r}$ ist und $\varepsilon_0 = m_0 c^2$.

Wir ersetzen sie nun durch das Gleichungspaar

$$\nabla^2_+ \psi + \frac{4\pi^2}{c^2 h^2} \left\{ (\varepsilon - U)^2 + \frac{ch}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_0^2 - \varepsilon^2}{r}} - \varepsilon_0^2 \right\}_+ \psi = 0, \quad (1)$$

$$\nabla^2_- \psi + \frac{4\pi^2}{c^2 h^2} \left\{ (\varepsilon - U)^2 - \frac{ch}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_0^2 - \varepsilon^2}{r}} - \varepsilon_0^2 \right\}_- \psi = 0, \quad (2)$$

dessen logische Berechtigung nicht so ohne weiteres einzusehen ist, das aber die Feinstruktur des Alkaliatoms richtig ergibt.

Zur Lösung der Gleichung (1) setzen wir

$$\psi_+ = R(r) P_j^{-m}(\cos \vartheta) e^{\pm im\varphi},$$

wo j, m positive halbganze Zahlen sind und $m \leq j$. Man erhält dann

$$\frac{d^2 f_+}{dr^2} + \left\{ -\alpha^2 + \frac{B + \alpha}{r} - \frac{Q}{r^2} \right\} f_+ = 0,$$

wo zur Abkürzung gesetzt sind

$$f_+ = r R(r), \quad \alpha = \frac{2\pi}{ch} \sqrt{\varepsilon_0^2 - \varepsilon^2}, \quad B = \frac{8\pi^2 Ze^2}{c^2 h^2} \cdot \varepsilon,$$

$$Q = j(j+1) - \gamma^2 Z^2, \quad \gamma = \frac{2\pi e^2}{ch}.$$

Das Einsetzen von

$$f_+ = e^{-\alpha r} \sum_{v=1}^{v=k} b_v r^{u+v}$$

führt zur Rekursionsgleichung

$$b_v [(B + \alpha) - 2\alpha(\mu + v)] = b_{v+1} [Q - (\mu + v + 1)(\mu + v)],$$

und die Randbedingungen ergeben in üblicher Weise

$$(II) \quad (B + \alpha) = 2\alpha(u + k),$$

wo k eine ganze Zahl ist. Aus (I) entnimmt man

$$\begin{aligned} \text{und aus (II)} \quad & \mu = -\frac{1}{2} + \sqrt{(j+\frac{1}{2})^2 - \gamma^2 Z^2} \\ \text{oder} \quad & B = 2 \alpha (\mu - \frac{1}{2} + k) \end{aligned}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{(k-1+1) \frac{(j+\frac{1}{2})^2 - \gamma^2 Z^2}{|z|^2}} \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

Zur Lösung der Gleichung (2) sei ebenso

$$\psi = R(r) P_j^{-m}(\cos \vartheta) e^{\pm im\varphi}$$

gesetzt, was ergibt

$$\frac{d^2 f_-}{dr^2} + \left\{ -\alpha^2 + \frac{B-\alpha}{r} - \frac{Q}{r^2} \right\} f_- = 0,$$

wo

$$f_- = r \underline{R}(r)$$

ist und z. B. Q dieselben Bedeutungen haben wie oben. Geht man mit der Lösung weiter ebenso wie oben vor, etwa mit dem Ansatz

$$f_- = e^{-\alpha r} \sum_{v=1}^{v=k} c_v r^{\mu+v},$$

so erhält man die Randbedingungen

$$(I) \quad (\mu + 1) \mu = j(j+1) - \gamma^2 Z^2,$$

$$(II) \quad (B - \alpha) = 2\alpha(n + k),$$

und daher

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{\{k + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \gamma^2 Z^2}\}^2} \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

In beiden Fällen mißt die ganze Zahl k die Anzahl der Glieder des Polynoms und es gilt $k \geqq 1$. Die Hauptquantenzahl n wird demnächst für den Zustand ψ durch

$$n = k + j - \frac{1}{2}$$

zu definieren sein und für den Zustand ψ durch

$$n = k + j + \frac{1}{2}.$$

Die Quantenzahl l lässt sich mit $n - k$ gleichsetzen und daher

$$l = \begin{cases} j - \frac{1}{2} & \text{im Zustande } \psi, \\ j + \frac{1}{2} & \text{,, , } \psi. \end{cases}$$

Man erkennt danach, daß die Energieformel

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{\{k - 1 + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \gamma^2 Z^2}\}^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \text{ im Zustande } \psi_+, \\ &= \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{\{k + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \gamma^2 Z^2}\}^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \text{ im Zustande } \psi_-\end{aligned}$$

genau die Sommerfeldsche ist.

3. Falls man die Feinstruktur vernachlässigen will, so wird in den Zustandsgleichungen nur das Glied U^2 zu streichen sein. Will man aber gerade die Balmer-Formel erhalten, so führt man weitere Näherungen ein gemäß

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0 + E, \\ \varepsilon^2 &= \varepsilon_0^2 + 2 \varepsilon_0 E,\end{aligned}$$

und gelangt so zu den Gleichungen

$$\nabla^2_+ \psi_+ + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} \left\{ E - U + \frac{h}{2\pi \sqrt{2m_0}} \cdot \frac{\sqrt{-E}}{r} \right\}_+ \psi_+ = 0, \quad (1')$$

$$\nabla^2_- \psi_- + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} \left\{ E - U - \frac{h}{2\pi \sqrt{2m_0}} \cdot \frac{\sqrt{-E}}{r} \right\}_- \psi_- = 0. \quad (2')$$

Falls man zur Lösung ebenso wie oben verfährt, nämlich

$$\begin{aligned}\psi_+ &= R(r) P_j^- m (\cos \vartheta) e^{\pm i m \varphi}, \\ \psi_- &= R(r) P_j^- m (\cos \vartheta) e^{\pm i m \varphi}\end{aligned}$$

ansetzt, wo j, m noch positive halbganze Zahlen sind, so ergeben sich

$$\begin{aligned}\frac{d^2 f_+}{dr^2} + \left\{ -\alpha^2 + \frac{B + \alpha}{r} - \frac{j(j+1)}{r^2} \right\} f_+ &= 0, \\ \frac{d^2 f_-}{dr^2} + \left\{ -\alpha^2 + \frac{B - \alpha}{r} - \frac{j(j+1)}{r^2} \right\} f_- &= 0\end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}f_+ &= r R_+ (r), \quad f_- = r R_- (r), \\ \alpha &= \frac{2\pi}{h} \sqrt{-2m_0 E}, \quad B = \frac{8\pi^2 m_0 Z e^2}{h^2}.\end{aligned}$$

Führt man die Lösung dieser Gleichungen ebenso wie im Abschnitt 2 durch, so hat man die Randbedingungen

$$\begin{aligned}(I) \quad (\mu + 1) \mu &= j(j+1), \\ (II) \quad (B \pm \alpha) &= 2\alpha(\mu + k).\end{aligned}$$

Daher hat man

$$\begin{aligned} E &= -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(k+j \mp \frac{1}{2})^2} \\ &= -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \end{aligned}$$

was eben die Balmersche Formel ist. Zu beachten ist, daß die sogenannte Duplizität, d. h. der volle Entartungsgrad ($2 n^2$) auch dann erhalten bleibt, wenn man die Feinstruktur vernachlässigt. Die Duplizität erscheint sonach als Folge der in den Zustandsgleichungen enthaltenen Zusatzpotentiale

$$\pm \frac{h}{2\pi\sqrt{2m_0}} \cdot \frac{\sqrt{-E}}{r}.$$

4. Nach dem Ausgeföhrten zeigt es sich also, daß sich der Elektronenspin wenigstens bis zum vollen Termschema des Alkaliatoms so auffassen läßt, wie wenn im bewegten Elektron eine von der Bewegungsenergie abhängige zusätzliche Ladung induziert sei, welche einmal (ψ -Zustand) vom gleichen Vorzeichen mit der Elektronenladung, das andere Mal (ψ -Zustand) aber vom entgegengesetzten Vorzeichen werden kann. Man sieht ferner, daß die Feinstruktur durch das Glied U^2 bedingt wird und darum eine Relativitätserscheinung sein möge, wennschon die aufgestellten Zustandsgleichungen im ganzen dem Relativitätsprinzip noch kaum genügen.

Was das Auftreten im Elektron von der zusätzlichen, positiven bzw. negativen, von der Bewegungsenergie abhängigen Ladung anlangt, so läßt sich das einstweilen logisch wohl nicht begründen. Man hat aber doch schon im Kreise klassischen Denkens ein Gegenstück dazu. Es sei nämlich auf die Tatsache hingewiesen, daß in diesem Kreise gegenüber einem verzögerten Potential des Elektrons, nämlich

$$\frac{e}{r\left(1-\frac{v_r}{c}\right)} = \frac{1}{r} \left\{ e + e \frac{v_r}{c} + \dots \right\}$$

noch ein voreilendes, nämlich

$$\frac{e}{r\left(1+\frac{v_r}{c}\right)} = \frac{1}{r} \left\{ e - e \frac{v_r}{c} + \dots \right\}$$

als gleichberechtigt erscheint. Als Coulombsches Potential aufgefaßt tritt das erstere mit einer scheinbaren Zunahme, das letztere mit einer ebensolchen Abnahme der Elektronenladung auf.

Kalkutta, University College of Science, 25. März 1937.

Die R
diffe
festge
den S

I
raus
schein
Arbei
einige
Die M
und I
wordet
der F
wässe
Hg-S
bei d
sind i

I
mit d
anti-S
angege
im M
Bind

Δv
ersch
Berei
chlor
bei \angle

1
373,

Die Raman-Spektren der Säurebromide.

Von **V. N. Thatte** und **B. V. Thosar**, M. Sc. Nagpur, Indien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1937.)

Die Raman-Spektren der Säurebromide zeigen alle charakteristischen Frequenzdifferenzen, die in den Spektren von Verbindungen anderer aliphatischer Reihen festgestellt worden sind. Ein Vergleich mit den Raman-Spektren der entsprechenden Säurechloride, die von Kohlrausch und Pongratz untersucht worden sind, zeigt bei Linien der Bromverbindungen durchschnittlich eine um etwa $\Delta \nu = 100$ niedrigere Frequenzverschiebung.

Die Raman-Spektren der aliphatischen Säurechloride sind von Kohlrausch und Pongratz¹⁾ u. a. untersucht worden, aber die Säurebromide scheinen nicht dieselbe Beachtung gefunden zu haben. Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der Untersuchung der Raman-Spektren von einigen Säurebromiden und ihren Derivaten, wie Bromacetyl-bromid. — Die Mehrzahl dieser Verbindungen wurde erhalten von den Herren Fraenkel und Landau, Berlin. Sie waren unter sehr niedrigem Druck destilliert worden. Eine Quecksilberbogenlampe wurde als Lichtquelle zur Beleuchtung der Flüssigkeiten in einer Woodschen Röhre benutzt. Eine konzentrierte wässrige Lösung von Natrium-Nitrit diente als Filter, um die einfallenden Hg-Strahlen unter $\lambda = 4046 \text{ \AA}$ abzuschneiden. — Die Ergebnisse, die wir bei der Untersuchung der Raman-Spektren von Säurebromiden erhielten, sind in den Tabellen 1 bis 9 angegeben.

Brom-acetyl-bromid. Dieses Spektrum enthält drei starke Raman-Linien mit den Frequenzdifferenzen $\Delta \nu = 190, 355$ und 493 ; die entsprechenden anti-Stokeschen Linien für die zwei niedrigeren Differenzen sind hier auch angegeben. Diese Verschiebungen sind durch die Gegenwart des Bromatoms im Molekül bedingt. Die Verschiebung $\Delta \nu = 1796$ gehört zu der C=O-Bindung im Radikal COBr, das in allen Säurebromiden vorhanden ist.

α -Brom-propionyl-bromid. Die Linien mit den Frequenzdifferenzen $\Delta \nu = 179$ und 345 sind auch in diesem Spektrum sehr stark; außerdem erscheint eine scharfe und sehr starke Linie im Abstand $\Delta \nu = 287$. In dem Bereich zwischen $\Delta \nu = 439$ und 711 liegt im Spektrum des Brom-acetyl-chlorids keine Linie, während in diesem Spektrum dort eine Zwischenlinie bei $\Delta \nu = 586$ erscheint.

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 373, 1933.

Tabelle 1. Brom-acetyl-bromid. Erregerlinie $\lambda = 4358,3\text{\AA}$ (22938 cm^{-1})
(Fig. 1).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Intensität			Wellenlänge	Intensität		
4729,85	(1)	21 142	1796	4499,1	(6)	22 227	711
4637,98	(1)	21 561	1377	4455,4	(2)	22 445	493
4623,9	(0)	21 627	1311	4428,2	(5)	22 583	355
4605,4	(2)	21 714	1224	4396,1	(4)	22 748	190
4590,2	(0)	21 786	1152	4292,8	(2)	23 294	— 356
4561,8	(0)	21 921	1017	4267,1	(0)	23 435	— 497
4546,98	(1)	21 993	945				

Acetyl bromid. $\Delta\nu = 304$ (5), 338 (10), 555 (7), 948 (0).
(Dadieu und Kohlrausch) 1421 (3), 1809 (3), 2850 (2), 2931 (7), 3016 (4).

Tabelle 2. α -Brom-propionyl-bromid. Erregerlinie $\lambda = 4358,3\text{\AA}$ (22938 cm^{-1}) (Fig. 1).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Intensität			Wellenlänge	Intensität		
4728,5	(1)	21 148	1790	4473,9	(0)	22 352	586
4650,0	(1)	21 505	1433	4456,8	(2)	22 442	496
4618,7	(0)	21 651	1287	4426,1	(5)	22 593	345
4596,9	(1)	21 754	1184	4414,9	(1)	22 651	287
4573,7	(1)	21 864	1074	4393,9	(2)	22 759	179
4554,7	(0)	21 955	983	4306,5	(0)	23 220	— 282
4536,06	(0)	22 046	892	4294,6	(2)	23 285	— 347
4492,3	(5)	22 260	678				

Tabelle 3. α -Brom-propionyl-chlorid. Erregerlinie $\lambda = 4358,3\text{\AA}$ (22938 cm^{-1}) (Fig. 2).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Intensität			Wellenlänge	Intensität		
4725,1	(2)	21 164	1774	4459,8	(4)	22 422	516
4652,6	(2)	21 493	1445	4446,2	(1)	22 491	447
4597,7	(2)	21 750	1188	4433,9	(1)	22 554	384
4575,6	(1)	21 855	1083	4426,11	(1)	22 593	345
4557,3	(1)	21 943	995	4407,6	(1)	22 688	250
4540,2	(1)	22 025	913	4313,6	(0)	23 182	— 244
4496,2	(5)	22 241	697	4295,8	(0)	23 278	— 340

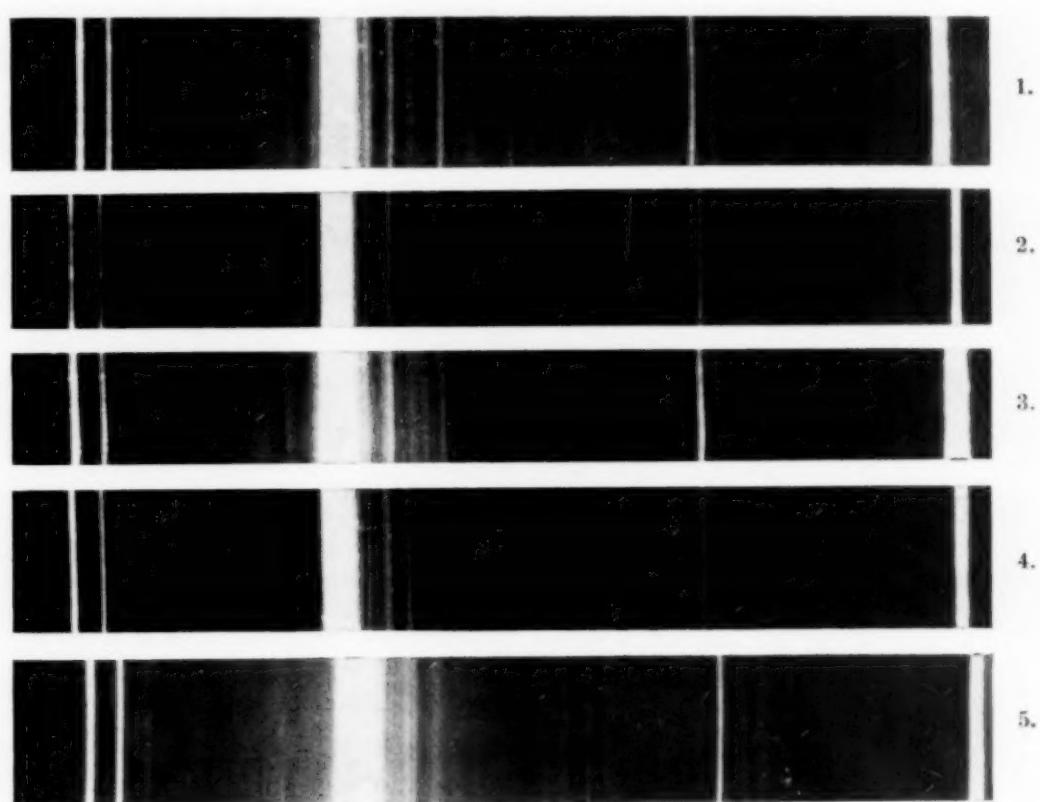


Fig. 1.

1. Brom-acetyl-bromid. 2. α -Brom-propionyl-bromid. 3. α -Brom-butyryl-bromid (normal).
4. α -Brom-butyryl-bromid (iso). 5. Iso-valeryl-bromid.

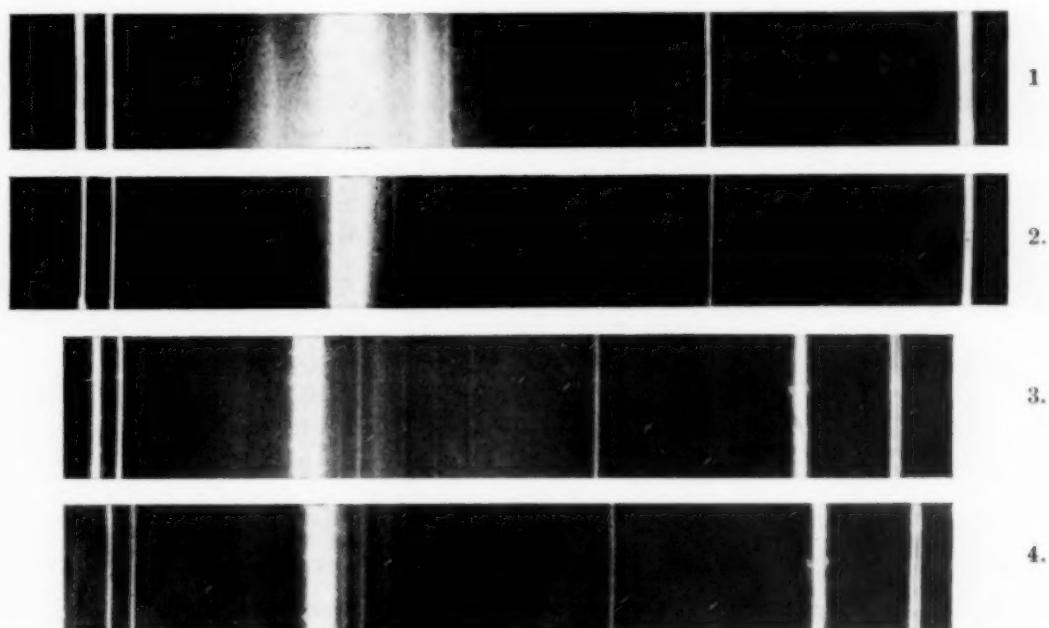


Fig. 2.

1. α -Brom-propionyl-chlorid. 2. Meta-brom-benzoyl-bromid. 3. Iso-valeryl-chlorid.
4. α -Brom-iso-valeryl-bromid.

α-Brom-propionyl-chlorid. Das Raman-Spektrum dieser Verbindung wurde zum Vergleich mit dem des entsprechenden Bromids untersucht. Linie für Linie besteht eine Beziehung zwischen den Spektren dieser beiden Verbindungen von $\Delta\nu = 700$ bis $\Delta\nu = 1445$. Neben der Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 516$ liegt eine solche mit $\Delta\nu = 449$, ebenso neben dem Frequenzabstand $\Delta\nu = 345$ ein solcher mit $\Delta\nu = 384$.

α-Brom-butyryl-bromid (normal). Die Linie der Verschiebung $\Delta\nu = 352$ hat eine scharfe Kante auf der langwelligen Seite. Außerdem gibt es eine Linie in dem geringen Abstand $\Delta\nu = 310$. Derartig enge Abstände sind auch im Raman-Spektrum des normalen Butyryl-chlorids vorhanden¹⁾.

Tabelle 4. *α-Brom-butyryl-bromid (normal).* Erregerlinie $\lambda = 4358,3\text{ Å}$ (22938 cm^{-1}) (Fig. 1).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Inten- sität			Wellenlänge	Inten- sität		
4996,3	(1)	20 015	2923	4503,8	(5)	22 203	735
4729,12	(1)	21 146	1792	4491,6	(2)	22 264	674
4652,7	(2)	21 493	1445	4477,1	(2)	22 336	602
4595,8	(2)	21 759	1179	4460,45	(3)	22 419	519
4579,6	(1)	21 836	1102	4443,44	(2)	22 505	433
4564,5	(1)	21 908	1030	4425,5	(5)	22 596	342
4534,24	(1)	22 054	884	4395,6	(2)	22 750	188
4518,2	(1)	22 132	806	4294,9	(1)	23 283	— 345

α-Brom-isobutyryl-bromid. Die Linien in den geringen Abständen bis zu $\Delta\nu = 463$ sind sehr stark, und die korrespondierenden anti-Stokeschen Linien sind auch auf der Platte vorhanden. Die Linie mit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 735$, die im normalen Bromid stark vorhanden ist, fehlt hier, während die Linie im Abstand $\Delta\nu = 675$ im normalen und auch im Iso-bromid vorhanden ist. Die dem Abstand $\Delta\nu = 328$ entsprechende Linie fällt allmählich an der Seite nach langen Wellenlängen ab, während sie auf der Seite nach kurzen Wellenlängen eine scharfe Kante hat.

Iso-valeryl-bromid. Die Linien mit den Differenzen $\Delta\nu = 385$ und 355 bilden ein enges Dublett. Die beiden Linien sind gleich stark und auch die korrespondierenden anti-Stokeschen Linien sind vorhanden. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem des Iso-valeryl-chlorids, so sind die Frequenzdifferenzen über $\Delta\nu = 1100$ im Chlorid und im Bromid sehr ähnlich, obwohl diese Spektren im Bereich schmälerer Abstände beträchtlich verschieden

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, I. c.

sind. Die stärkste Linie im Chloridspektrum liegt im Abstand $\Delta\nu = 435$, dagegen bilden im Bromidspektrum die Linien bei $\Delta\nu = 385$ und 355 ein starkes Linienpaar. Im Chlorid ist die kleinste Frequenzdifferenz bei $\Delta\nu = 271$ und im Bromid bei $\Delta\nu = 157$.

Tabelle 5. α -Brom-butryyl-bromid (iso). Erregerlinie $\lambda = 4358,3\text{ \AA}$ (22938 cm^{-1}) (Fig. 1).

Streulinien		Wellen- zahl cm^{-1}	Wellen- zahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellen- zahl cm^{-1}	Wellen- zahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Inten- sität			Wellenlänge	Inten- sität		
5006,4	(1)	19 975	2963	4481,8	(0)	22 312	626
4994,5	(1)	20 020	2918	4450,3	(5)	22 470	468
4726,6	(1 b)	21 157	1781	4422,84	(5)	22 610	328
4678,2	(0)	21 375	1563	4407,06	(2)	22 671	247
4651,8	(2)	21 597	1341	4395,64	(1)	22 750	188
4598,5	(0)	21 746	1192	4324,3	(0)	23 125	— 187
4581,2	(3)	21 828	1110	4313,4	(0)	23 183	— 245
4546,3	(0)	21 996	942	4299,3	(1)	23 259	— 321
4526,4	(2)	22 092	846	4273,2	(0)	23 401	— 463
4491,75	(2)	22 263	675				

Tabelle 6. Iso-valeryl-bromid. Erregerlinie $\lambda = 4358,3\text{ \AA}$ (22938 cm^{-1}) (Fig. 1).

Streulinien		Wellen- zahl cm^{-1}	Wellen- zahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellen- zahl cm^{-1}	Wellen- zahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Inten- sität			Wellenlänge	Inten- sität		
4989,5	(1)	20 042	2896	4518,9	(1)	22 129	809
(breit)				4492,3	(0)	22 260	678
4722,5	(1)	21 175	1763	4462,6	(3)	22 409	529
4692,76	(2)	21 309	1629	4434,0	(5)	22 553	385
4652,3	(2)	21 495	1443	4426,3	(5)	22 592	346
4636,2	(0)	21 569	1369	4389,6	(2)	22 781	157
4620,1	(1)	21 644	1294	4294,2	(1)	23 287	— 349
4585,4	(0)	21 808	1130	4286,5	(1)	23 329	— 391
4538,2	(0)	22 035	903				

Iso-valeryl-chlorid: $\Delta\nu = 2884$ (1), 1504 (0), 1453 (0), 1337 (0), 1231 (0), 1120 (0), 822 (1), 732 (1), 435 (4), 271 (2), — 267 (1), — 436 (1) (Fig. 2).

α -Brom-iso-valeryl-bromid. Im Bereich großer Abstände ähnelt dieses Spektrum sehr dem des Iso-valeryl-chlorids und -bromids. Die Linie im Abstand $\Delta\nu = 344$ ist sehr ausgeprägt, obwohl die Linien in den schmaleren Abständen $\Delta\nu = 305$ und 181 sehr schwach sind.

Tabelle 7. α -Brom-iso-valeryl-bromid. Erregerlinie $\lambda = 4358,3 \text{ \AA}$ (22938 cm^{-1}) (Fig. 2).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl-differenz Δv	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl-differenz Δv
Wellenlänge	Intensität			Wellenlänge	Intensität		
4727,4	(1)	21 153	1785	4517,8	(0)	22 135	803
4689,2	(1)	21 326	1612	4499,62	(3)	22 224	714
4651,9	(1)	21 497	1441	4425,9	(5)	22 594	344
4621,7	(0)	21 637	1301	4418,2	(3)	22 633	305
4593,4	(0)	21 770	1168	4394,3	(3)	22 757	181
4579,9	(0)	21 835	1103	4303,4	(0)	23 237	— 299
4541,4	(0)	22 020	918	4294,2	(2)	23 287	— 349

α -Brom-caproyl-chlorid und α -Brom-caproyl-bromid (iso). Nur die starken Verschiebungen, die in den Spektren dieser Verbindungen festgestellt wurden, sind in den Tabellen angegeben. Die kleineren Frequenzdifferenzen des Bromids ähneln sehr denen des α -Brom-iso-valeryl-bromids. Dies war anzunehmen, da in diesen Verbindungen nur geringe Unterschiede in den aliphatischen Ketten, die in beiden genügend lang sind, vorhanden sind.

Tabelle 8.

α -Brom-caproyl-chlorid (iso). α -Brom-caproyl-bromid (iso).
Eregerlinie $\lambda = 4358,3 \text{ \AA}$ (22938 cm^{-1}).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl-differenz Δv	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl-differenz Δv
Wellenlänge	Intensität			Wellenlänge	Intensität		
4547,0	(0)	21 992	946	4518,1	(0)	22 134	804
4528,0	(0)	22 085	853	4498,1	(1)	22 232	706
4468,0	(1)	22 381	557	4463	(1)	22 406	532
4441,2	(2)	22 516	422	4425,1	(2)	22 598	340
				4409	(0)	22 681	257
				4393,2	(0)	22 763	175

Meta-brom-benzoyl-bromid. Dies ist das einzige aromatische Bromid, das von uns untersucht worden ist. Die Linie im Abstand $\Delta v = 998$ ist stark, und ihre Verschiebung liegt zwischen den Frequenzdifferenzen $\Delta v = 991$ für Benzol und $\Delta v = 1006$ für Benzoylchlorid. Der Abstand $\Delta v = 1761$ entspricht einer C=O-Frequenz im aromatischen Säurebromid, die ganz in der Nähe der C=O-Frequenz in den höheren aliphatischen Bromiden, wie Iso-valeryl-bromid, liegt. Die Linien mit geringerer Verschiebung in diesem Spektrum ähneln sehr denen des Brombenzols und gehören also wahrscheinlich zur C—Br-Bindung im Benzolring.

Tabelle 9. Meta-brom-benzoyl-bromid. Erregerlinie $\lambda = 4358,3 \text{ \AA}$
(22938 cm^{-1}) (Fig. 2).

Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$	Streulinien		Wellenzahl cm^{-1}	Wellenzahl- differenz $\Delta\nu$
Wellenlänge	Intensität			Wellenlänge	Intensität		
4722,2	(1 $\frac{1}{2}$)	21 177	1761	4455,9	(2)	22 442	496
4682,7	(2)	21 342	1596	4428,6	(3)	22 580	358
4595,7	(2)	21 759	1179	4416,3	(1)	22 644	294
4557,9	(2)	21 940	998	4403,7	(1)	22 708	230
4485,4	(1)	22 295	643	4395,7	(0)	22 749	189
4469,9	(0)	22 375	566				

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. $\Delta\nu = 181$ (3), 230 (0), 250 (1), 314 (4), 608 (1).

(Dadieu und Kohlrausch). 670 (1), 1000 (4), 1022 (2), 1069 (2), 1159 (1 b), 1576 (2 b).

Es ist zu erkennen, daß die Raman-Spektren der Bromide alle charakteristischen Frequenzdifferenzen zeigen, die in den Spektren von Verbindungen anderer aliphatischer Reihen festgestellt worden sind (Fig. 3). Die Verschiebung von $\Delta\nu \approx 1760$ gehört zu der $\text{C}=\text{O}-\text{O}$ -Gruppe der Säurebromide,

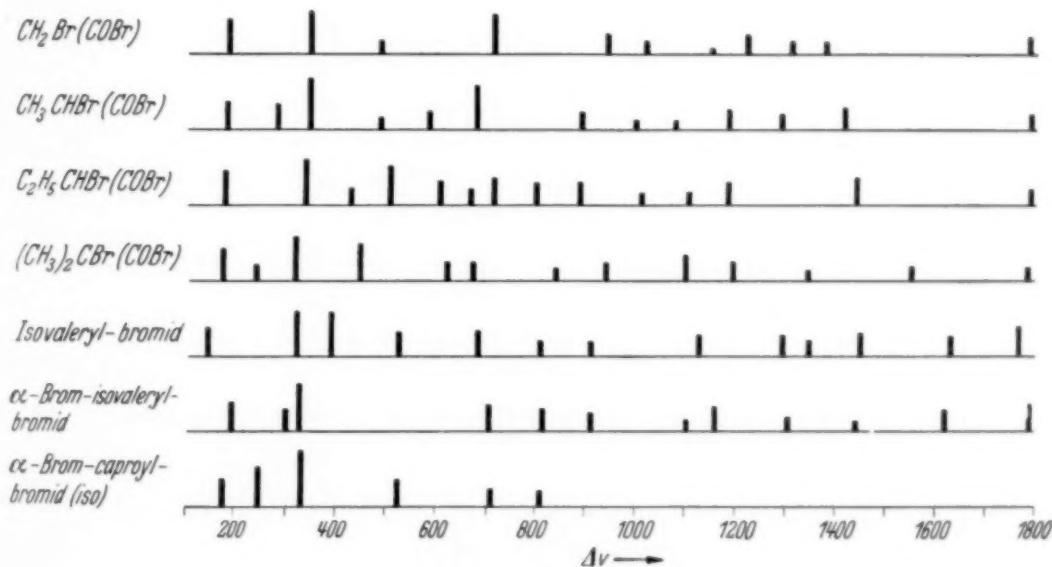
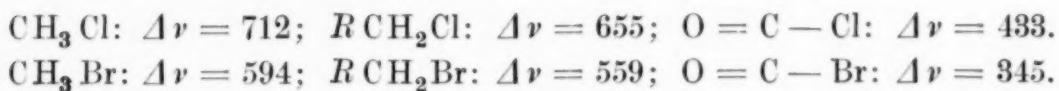


Fig. 3. Spektren der Säurebromide.

und diese Frequenz ist etwas kleiner als ihr Wert bei den Säurechloriden. Der kleinere Abstand $\Delta\nu \approx 345$ gehört zu der $\text{C}-\text{Br}$ -Bindung in der Gruppe COBr und er wird etwas geringer, wenn die Länge der aliphatischen Reihe in dem anderen Teil des Moleküls anwächst. Die anderen schmalen Abstände, die bei diesen Verbindungen festgestellt sind, gehören zur $\text{C}-\text{Br}$ -Bindung in den aliphatischen Radikalen dieser Säurebromide. Diese Frequenzen sind nur wenig verändert, weil das Bromatom bei den hier

untersuchten Verbindungen in der α -Stellung ist. Die Struktur in der Kette R der allgemeinen Formel $R \cdot (HCB) \cdot COBr$ ist in den aufeinander folgenden Gliedern und auch in den normalen und Iso-Verbindungen verschieden.

Aus der Analyse der Raman-Spektren von mehreren aliphatischen chlorhaltigen Verbindungen gaben Kohlrausch und Pongratz (l. c.) die folgenden Frequenzen als durch verschiedene Stellungen von Cl im Molekül bedingt an. Die entsprechenden Werte für Bromverbindungen sind hier nach der Untersuchung der Säurebromide angegeben.



Die Frequenzen in den Bromverbindungen sind durchschnittlich ungefähr um $\Delta\nu = 100$ niedriger als die in den Chlorverbindungen.

Wir danken der Universität in Nagpur für ein Versuchsstipendium, das die Untersuchungskosten deckte. Ebenso möchten wir dem Leiter M. L. De für die Unterstützung unserer Arbeit im physikalischen Laboratorium des College of Science in Nagpur sehr herzlich danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ung. Universität
für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über die Berechnung der Rotationskonstanten von zweiatomigen Molekültermen auf Grund von Störungsdaten.

Von I. Kovács in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1937.)

Im Rahmen einer theoretischen Behandlung der Methoden zur Berechnung der Rotations- und Schwingungskonstanten von störenden Molekültermen wird gezeigt, daß 1. der arithmetische Mittelwert des gestörten und des störenden Termes ungestört an der Überkreuzungsstelle verläuft (worauf das erste Berechnungsverfahren beruht); daß 2. die $(B' - B'')$ -Kurven des störenden und gestörten Termes an der Störungsstelle ineinander übergehen, und daß die Ordinate des Schnittpunktes der auf- und absteigenden Zweige der Kurven im Singulettfall eine symmetrische Lage hinsichtlich des gestörten und des störenden Zustandes einnimmt, wogegen 3. die Abszisse etwa um eine halbe Einheit gegen größere Werte der Rotationsquantenzahlen — in bezug auf den Termübergangspunkt — verschoben ist (Grundlage des zweiten Verfahrens). Liegen keine Doppellinien an der Störungsstelle vor, so kann man unter Anwendung der Werte der Linierverschiebungen die Konstanten des störenden Termes berechnen (drittes Verfahren). Wenn Messungen hinsichtlich der Intensitätsverteilung in der Umgebung der Störungsstelle vorliegen, können diese zur Kontrolle verwertet werden. — Hinsichtlich des praktischen Ergebnisses der vorliegenden theoretischen Untersuchung wird auf die Ermittlung der Rotations- und Schwingungskonstanten des CO $I^1\Sigma^-$ -Zustandes, der sich ausschließlich durch Störungen des $A^1\Pi$ -Zustandes offenbart, hingewiesen.

In einer Arbeit über die Störungen am $A^1\Pi$ -Zustand von CO wurden von Schmid und Gerö¹⁾ die empirischen Verfahren zur Ermittlung von Rotationskonstanten der störenden Terme besprochen. Vorliegende Untersuchung befaßt sich mit derselben Frage von der theoretischen Seite her; dabei sollen vorerst nur Störungen von der Art $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ behandelt werden.

1. In der zitierten Arbeit von Schmid und Gerö wurde angesetzt, daß der arithmetische Mittelwert des gestörten und störenden Termes ungestört (auch an der Störungsstelle) verläuft. Dies läßt sich einfach für eine $^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Pi$ -Überschneidung ableiten. Als Grundlage dienen die von Kronig²⁾ und Van Vleck³⁾ gegebenen Matrixelemente:

$$H_{12} = H_{21} = 2(BL_x)(n, v, A; n', v', A \pm 1)[(J \pm A + 1)(J \mp A)]^{1/2}. \quad (1)$$

¹⁾ R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **94**, 386, 1935. — ²⁾ R. L. Kronig, ebenda **50**, 353, 1928. — ³⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929.

Die sekuläre Gleichung des Störungsproblems ist:

$$\frac{\Pi}{\Sigma} \begin{vmatrix} W_1^0 - W & H'_{12} \\ H'_{21} & W_2^0 - W \end{vmatrix} = 0; \quad \frac{\Pi}{\Sigma} \begin{vmatrix} W_1^0 - W & H_{12} \\ H_{21} & W_2^0 - W \end{vmatrix} = 0; \quad (2)$$

in der

$$\left. \begin{aligned} H'_{12} &= H'_{21} = [1 - (-1)^\Sigma] 2^{1/2} (BL_x)(n, v, 0; n', v', 1) [J(J+1)]^{1/2}, \\ H_{12} &= H_{21} = [-1 - (-1)^\Sigma] 2^{1/2} (BL_x)(n, v, 0; n', v', 1) [J(J+1)]^{1/2} \end{aligned} \right\} (3)$$

bzw.
bedeutet und der Zusammenhang

$$(L_x)(+\Pi; \Sigma) = -(-1)^\Sigma (-\Pi; \Sigma) \quad (4)$$

von Hebb¹⁾ schon berücksichtigt ist. (Der Exponent Σ nimmt den Wert — entsprechend den Zuständen Σ^+ bzw. $\Sigma^- = 0$ oder 1 an.) Wenn die Termhöhen von der Nullstelle des involvierten Π -Termes ab gemessen werden, wird:

$$W_1^0 = W_1^{0'} = B_H [J(J+1) - 1] \text{ und } W_2^0 = C^* + B_\Sigma^* J(J+1), \quad (5)$$

wo B_H bzw. B_Σ^* und C^* die Rotationskonstanten des gestörten (entarteten) Π -Zustandes bzw. des störenden Σ -Zustandes bedeuten.

Nachdem die Abkürzung

$$\alpha = 2 (BL_x)(n, v, 0; n', v', 1)$$

eingeführt ist, lauten die Ausdrücke der gestörten bzw. ungestörten Zustände wie:

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= \frac{1}{2} [C^* + (B_\Sigma^* + B_H) J(J+1) - B_H] + U(J), \\ W_2 &= \frac{1}{2} [C^* + (B_\Sigma^* + B_H) J(J+1) - B_H] - U(J), \\ W_{\text{unp.}} &= B_H [J(J+1) - 1], \end{aligned} \right\} (6)$$

wo

$$U(J) = \sqrt{\frac{1}{4} [C^* + (B_\Sigma^* - B_H) J(J+1) + B_H]^2 + 2\alpha^2 J(J+1)} \quad (7)$$

ist.

Der arithmetische Mittelwert verläuft tatsächlich in der Weise, als ob die Störung nicht vorhanden wäre:

$$\frac{W_1 + W_2}{2} = \frac{1}{2} [C^* + (B_\Sigma^* + B_H) J(J+1) - B_H]. \quad (8)$$

Nehmen wir an, daß die Störung im Q -Zweig vorkommt, so kann der Π -Zustand folgendermaßen dargestellt werden:

$$W_H(J) = C + B_\Sigma J(J+1) - \frac{C}{|C|} Q(J), \quad (9)$$

¹⁾ M. H. Hebb, Phys. Rev. **49**, 610, 1936.

wo C und B_{Σ} die Konstanten des am Übergang beteiligten Σ -Zustandes bedeuten¹⁾.

Für B_{Σ}^* ergibt sich aus (8) und (9)

$$\frac{B_{\Sigma}^* + B_H}{2} - B_{\Sigma} = - \frac{C}{2|C|} \left[\frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J} + \frac{Q'(J) - Q'(J-1)}{2J} \right], \quad (10)$$

wo Q und Q' die an der Störungsstelle statt der ungestörten Q -Linien auftretenden Linienpaare bedeuten.

Ebenso erhalten wir:

$$C^* = 2C + B_H - \frac{C}{|C|} \left[\frac{Q(J-1) + Q'(J-1)}{2} (J+1) - \frac{Q(J) + Q'(J)}{2} (J-1) \right]. \quad (11)$$

Liegt die Störung in den P - und R -Zweigen vor, so haben wir statt (10) und (11)

$$\frac{B_{\Sigma}^* + B_H}{2} - B_{\Sigma} = - \frac{1}{2} \left[\frac{\frac{1}{2}[P(J) + R(J)] - \frac{1}{2}[P(J-1) + R(J-1)]}{2J} + \frac{\frac{1}{2}[P'(J) + R'(J)] - \frac{1}{2}[P'(J-1) + R'(J-1)]}{2J} \right] \quad (12)$$

und

$$C^* = 2(C + B_{\Sigma}) + B_H - \left[\frac{\frac{1}{2}[P(J-1) + R(J-1)]}{2} + \frac{\frac{1}{2}[P'(J-1) + R'(J-1)]}{2} \right] (J+1) + \left[\frac{\frac{1}{2}[P(J) + R(J)]}{2} + \frac{\frac{1}{2}[P'(J) + R'(J)]}{2} \right] (J-1); \quad (13)$$

wenn die gestörten P - und R -Linien in einem $\Sigma \rightarrow \Pi$ -Übergang

$$\frac{B_{\Sigma}^* + B_H}{2} - B_{\Sigma} = \frac{1}{2} \left[\frac{\frac{1}{2}[P(J+1) + R(J-1)] - \frac{1}{2}[P(J) + R(J-2)]}{2J} + \frac{\frac{1}{2}[P'(J+1) + R'(J-1)] - \frac{1}{2}[P'(J) + R'(J-2)]}{2J} \right] \quad (14)$$

und

$$C^* = 2C + B_H + \left[\frac{\frac{1}{2}[P(J) + R(J-2)]}{2} + \frac{\frac{1}{2}[P'(J) + R'(J-2)]}{2} \right] (J+1) - \left[\frac{\frac{1}{2}[P(J+1) + R(J-1)]}{2} + \frac{\frac{1}{2}[P'(J+1) + R'(J-1)]}{2} \right] (J-1); \quad (15)$$

wenn sie in einem $\Pi \rightarrow \Sigma$ (emissions)-Übergang vorkommen.

¹⁾ Auch C wird von der Nullstelle des Π -Termes ab gemessen und kann daher positiv oder negativ sein, je nachdem die untersuchte Emissionsbande einem ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ - oder ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ -Übergang zukommt.

Aus (10) bzw. (11) und (12), (14) bzw. (13), (15) kann B_{Σ}^* bzw. C^* berechnet werden. (Erstes Verfahren zur Ermittlung der Konstanten des störenden Termes auf Grund von Störungsdaten.)

2. Analytischer Ausdruck für die $(B' - B'')$ -Kurve. In einer Arbeit von Gerö¹⁾ wurde gezeigt, daß die Zahlenwerte des Ausdruckes

$$\frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J}$$

als Funktion von J aufgetragen, ein ziemlich empfindliches Merkmal für eventuelle Störungen in der Q -Linienfolge darstellen. An Stellen, wo keine Störung vorliegt, gibt dies einfach den Wert von $(B' - B'')$ an, der also konstant ist, während die Störungsstellen mit auf- bzw. absteigenden

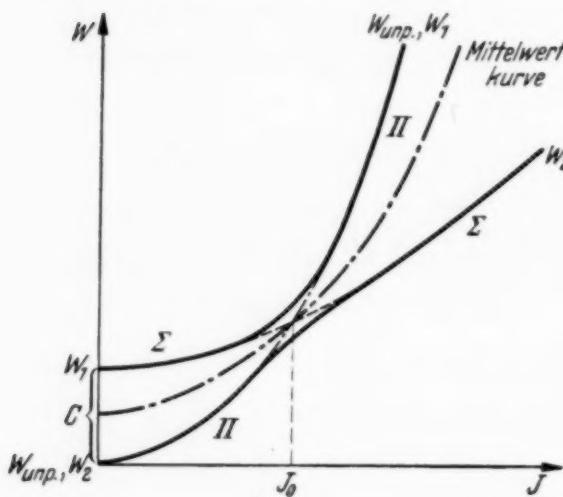


Fig. 1.

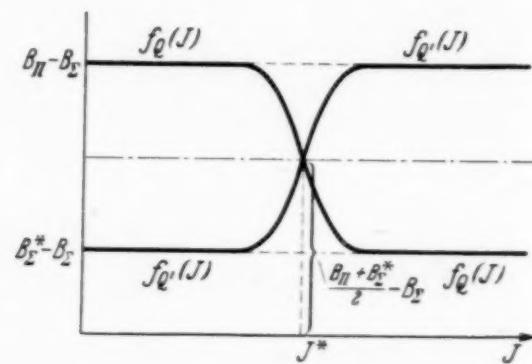


Fig. 2.

Kurventeilen sich auszeichnen. Für den Fall, wo ein $^1\Pi$ -Zustand (der obere oder untere Zustand einer $^1\Sigma \leftrightarrow ^1\Pi$ -Bande sein kann) durch ein Σ^* -Term gestört wird, kann man einen entsprechenden Ausdruck, der auch in der Nähe der Überkreuzungsstelle gültig bleibt, und den wir mit f_Q bzw. f'_Q bezeichnen wollen, nach einer kurzen arithmetischen Überlegung folgendermaßen angeben:

$$\left. \begin{aligned} f_Q(J) &= \frac{B_{\Sigma}^* + B_H}{2} - B_{\Sigma} + \frac{U(J-1) - U(J)}{2J}, \\ f'_Q(J) &= \frac{B_{\Sigma}^* + B_H}{2} - B_{\Sigma} - \frac{U(J-1) - U(J)}{2J}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Wenn man gegen größere J -Werte fortschreitet (vgl. Fig. 2), hat man immer mit einem auf- und absteigenden Kurvenast, $f_Q(J)$ bzw. $f'_Q(J)$ zu tun, die sich in der Gegend der Störung überschneiden müssen. Der Schnitt-

¹⁾ L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 669, 1935.

punkt liegt offenbar an der arithmetischen Mittelwertkurve, die immer horizontal verläuft, wie es unmittelbar aus (16) folgt:

$$\frac{f_Q(J) + f'_Q(J)}{2} = \frac{B_{\Sigma}^* + B_H}{2} - B_{\Sigma}. \quad (17)$$

In dieser Weise bestätigt sich die in der Arbeit von Schmid und Gerö gemachte Annahme, wonach der Überschneidungspunkt der zu dem gestörten und störenden Term gehörenden ($B' - B''$)-Kurven eine symmetrische Lage einnehmen soll, woraus sich wieder eine einfache Bestimmungsmöglichkeit des B_{Σ}^* -Wertes des störenden Terms ergibt.

Auch die weitere dort gemachte Annahme, daß die Überschneidung der ($B' - B''$)-Kurve ungefähr um eine halbe Rotationsquantenzahlseinheit später erfolgt als die Termüberschneidung selbst, läßt sich leicht ableiten. Für den Schnittpunkt muß in (16) das zweite Glied verschwinden, d. h. es muß

$$U(J-1) = U(J) \quad (18)$$

sein. Nach Einsetzen aus (7) und nach J aufgelöst, ergibt diese Gleichung

$$J^* = \sqrt{\frac{C^* + B_H}{B_H - B_{\Sigma}^*} - \frac{4\alpha^2}{(B_H - B_{\Sigma})^2}} \sim \sqrt{\frac{C^* + B_H}{B_H - B_{\Sigma}^*}}, \quad (19)$$

da ja α^2 meistens sehr klein gegen $(B_H - B_{\Sigma}^*)^2$ ist. Für den J_0 -Wert der Termüberschneidung gilt bekannterweise:

$$B_H [J(J-1) - 1] = C^* + B_{\Sigma}^* J(J+1), \quad (20)$$

$$woraus \quad J_0 = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{C^* + B_H}{B_H - B_{\Sigma}^*}} \sim -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{C^* + B_H}{B_H - B_{\Sigma}^*}} \quad (21)$$

folgt. Ein Vergleich mit (19) ergibt

$$J_0 \sim J^* - \frac{1}{2}. \quad (22)$$

Die Bedeutung dieses Ausdruckes — wie in der Arbeit von Schmid und Gerö hervorgehoben worden ist — besteht darin, daß aus der experimentell erhaltenen Lage von J^* der Wert von J_0 bestimmbar wird. Ebenso ergibt sich mit Hilfe von J^* und B_{Σ}^* für C^* aus (19) näherungsweise:

$$C^* \sim B_H (J^{*2} - 1) - B_{\Sigma}^* J. \quad (23)$$

(Zweites Verfahren für die Bestimmung der Konstanten B_{Σ}^* und C^* .) Das gilt natürlich auch dann, wenn die Störung im P - und R -Zweig erscheint.

3. Das A-Verfahren. Die so für Singuletermüberschneidungen verifizierte Methode liefert ziemlich genaue Werte für die Rotationskonstante des störenden Termes, setzt aber die Kenntnis von zusammengehörigen

Linienpaaren — die in der Umgebung der Überkreuzung erscheinen — voraus. In (keineswegs seltenen) Fällen, wo keine Linienpaare in genügender Anzahl beobachtbar sind, ist man darauf angewiesen, auf Grund der Verschiebungen der gestörten Einzellinien die Daten des störenden Termes zu berechnen. Die Genauigkeit dieser Methode — die wir Δ -Verfahren nennen wollen — hängt in erster Reihe von der Genauigkeit ab, mit der an der Störungsstelle die Lagen der ungestörten Linien durch Extrapolation von störungsfreien Teilen der Bande bestimmt werden können.

Die Abweichung der gestörten Terme von den ungestörten ergibt sich auf Grund von (6):

$$\Delta' = \frac{1}{2} [C^* + (B_{\Sigma}^* - B_H) J (J+1) + B_H] + U(J), \quad (24a)$$

$$\Delta = \frac{1}{2} [C^* + (B_{\Sigma}^* - B_H) J (J+1) + B_H] - U(J). \quad (24b)$$

Zur Erläuterung vgl. Fig. 3.

Die Auflösung nach B_{Σ}^* ergibt:

$$B_{\Sigma}^* = B_H + \frac{\Delta'^2 - \Delta^2 (C^* + B_H) - 2\alpha^2 J (J+1)}{\Delta^* J (J+1)}, \quad (25)$$

wo an der Stelle von Δ^* die Linienverschiebungen (Δ, Δ') mit ihren richtigen Vorzeichen eingesetzt werden sollen.

In (25) stehen neben den als bekannt vorausgesetzten Größen Δ^*, J und B_H noch die Unbekannten B_{Σ}^*, C^* und α . Sind also drei voneinander

unabhängige Beobachtungen für die Δ^* -Werte vorhanden, so lassen sich diese einfach berechnen.

Meistens liegt der Fall vor, daß neben einem zusammengehörigen Paar von Δ und Δ' noch eine weitere unabhängige Beobachtung für Linienverschiebungen vorliegt. Die Berechnung vereinfacht sich dann einigermaßen, weil — wie aus der Multiplikation von (24a) und (24b) hervorgeht — die Relation:

$$2\alpha^2 J (J+1) = |\Delta| |\Delta'| \quad (26)$$

bestehen muß, woraus sich

$$\alpha = \sqrt{\frac{|\Delta| |\Delta'|}{2J (J+1)}} \quad (27)$$

ergibt. Setzt man (26) in (25) ein, so erhält man

$$B_{\Sigma}^* = B_H + \frac{|\Delta'| - |\Delta| - (C^* + B_H)}{J (J+1)}, \quad (28)$$

wo $\Delta' > 0$ sein muß. Mittels einer weiteren unabhängigen Δ -Beobachtung lassen sich dann B_{Σ}^* und C^* berechnen (drittes Verfahren).

4. Intensitätsverteilung in der Umgebung der Störungsstellen. Bezeichnet man nach Dieke¹⁾ den reellen Teil des Amplitudenproduktes der elektrischen Momente für den störenden und gestörten Übergang mit I_{12} und den der störungsfreien Intensitäten mit I_1^0 bzw. I_2^0 , so gelten folgende Gleichungen für die Intensitäten an den Störungsstellen:

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= S_{11}^2 I_1^0 + S_{12}^2 I_2^0 + 2 S_{11} S_{12} I_{12}, \\ I_2 &= S_{21}^2 I_1^0 + S_{22}^2 I_2^0 - 2 S_{21} S_{22} I_{12}, \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

wo die Koeffizienten S — die als Faktoren bei der Entwicklung der gestörten Eigenfunktion nach der ungestörten vorkommen — folgendermaßen mit den Verschiebungen zusammenhängen:

$$\left. \begin{aligned} S_{11} &= \frac{\pm 2^{1/2} \alpha \sqrt{J(J+1)}}{\sqrt{\Delta'^2 + 2\alpha^2 J(J+1)}}, & S_{12} &= \frac{\Delta'}{\sqrt{\Delta'^2 + 2\alpha^2 J(J+1)}}, \\ S_{21} &= \frac{\pm 2^{1/2} \alpha \sqrt{J(J+1)}}{\sqrt{\Delta^2 + 2\alpha^2 J(J+1)}}, & S_{22} &= \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + 2\alpha^2 J(J+1)}}. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Wird in erster Näherung I_{12} und I_2^0 neben I_1^0 vernachlässigt, so geht (29) über in

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= S_{11}^2 I_1^0, \\ I_2 &= S_{21}^2 I_1^0; \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

nach Einsetzen aus (30) ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \frac{2\alpha^2 J(J+1)}{\Delta'^2 + 2\alpha^2 J(J+1)} I_1^0, \\ I_2 &= \frac{2\alpha^2 J(J+1)}{\Delta^2 + 2\alpha^2 J(J+1)} I_1^0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Diese Formeln liefern eine Kontrollmöglichkeit, da bei bekanntem α -Wert für eine bestimmte Termverschiebung Δ die relative Intensität (bezogen auf die durch Interpolation zu ermittelnde ungestörte Intensität I_1^0) vorausberechnen ist oder vice-versa.

Bei einem zusammengehörigen Linienpaar berechnet man α nach (27), und es bleiben in der Intensität nur die Verschiebungen:

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \frac{|\Delta|}{|\Delta| + |\Delta'|} I_1^0, \\ I_2 &= \frac{|\Delta'|}{|\Delta| + |\Delta'|} I_1^0. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

¹⁾ G. H. Dieke, Phys. Rev. **47**, 870, 1935.

Der Intensitätsverlauf an der Störungsstelle lässt sich somit durch die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= 0; \quad I_2 = I_1^0, \quad J < J_0, \\ I_1 &= \frac{I_1^0}{2}; \quad I_2 = \frac{I_1^0}{2}, \quad J = J_0, \\ I_1 &= I_1^0; \quad I_2 = 0, \quad J > J_0 \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

kennzeichnen, wonach die Summe der Intensitäten von Doppellinien immer konstant und gleich der Intensität der ungestörten Linien sein soll.

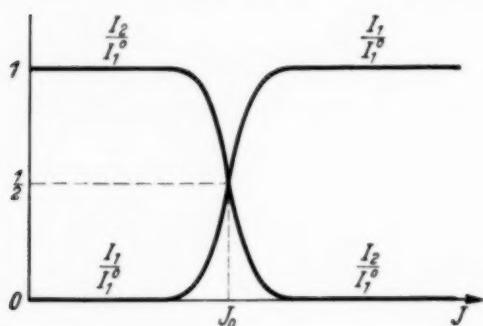


Fig. 4.

Fig. 4 stellt den Intensitätsverlauf in der Umgebung der Störungsstelle dar.

Praktische Anwendung fanden die geschilderten Verfahren in der Berechnung der Rotations- und Schwingungskonstanten des $I^1\Sigma$ -Termes von CO auf Grund der Störungen, die dieser Zustand am $A^1\Pi$ -CO-Term verursacht. Näheres darüber siehe in

der Arbeit: Zur Vervollständigung des Termschemas von Kohlenoxyd. II (ZS. f. Phys. 106, 205, 1937.)

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ung. Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften — das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht — auf Anregung des Herrn Privatdozenten R. Schmid ausgeführt.

Beitrag zur Frage der sogenannten longitudinalen Lichtstreuung.

Von Marin Katalinić in Zagreb.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1937.)

Zuerst werden die Grundzüge einer Methode gegeben, mit welcher sich die Richtungsabhängigkeit der Lichtzerstreuung an einem Einzelteilchen einer monodispersen kolloiden Lösung oder einer Suspension im Bereiche kleiner Winkel um die primäre Fortpflanzungsrichtung aus der Intensitätsverteilung in den Lichthöfen, welche in einer der Plotnikowschen ähnlichen Versuchsanordnung erhalten werden, bestimmen läßt. Bei experimenteller Bearbeitung der Methode konnte der Verfasser in im Vakuum wiederholt destilliertem Wasser auch bei mehrfacher Überexposition keine Lichthöfe erhalten. Diese erscheinen im bei Luftzutritt redestillierten Wasser, gehen aber bereits sehr stark zurück, wenn dasselbe Wasser langer Sedimentierung überlassen wird; nach kurzem Schütteln des Wasservorrats nehmen sie abermals zu. Damit wird der angebliche longitudinale Lichtstreueffekt auf den Mie-Effekt der suspendierten Staubteilchen zurückgeführt und diesbezügliche identische Befunde anderer Forscher werden bestätigt. Lichthöfe der zweiten Art, welche sich in im Vakuum redestilliertem Wasser bei Luftzutritt allmählich ausbilden, werden auf Luftabsorption zurückgeführt. Schwankungen der Lichthofs durchmesser gehen auf Schwankungen der Flächenhelligkeit der in der Achsenrichtung der Versuchsanordnung liegenden Stelle des positiven Lichtbogenkraters zurück.

Die Erscheinung der Lichthöfe, welche Plotnikow und Mitarbeiter auch in Wasser und in anderen homogenen Flüssigkeiten beobachtet und als einen Beweis für das Bestehen riesiger Fadenmoleküle in diesen Flüssigkeiten gedeutet haben¹⁾, wurde zuerst von Krishnan²⁾ auf Staubstrahlung zurückgeführt. Ein ebenso negatives Ergebnis lieferten die Untersuchungen von Mitra³⁾ in Wasser, nachträglich auch in anderen Flüssigkeiten. Der Verfasser⁴⁾ hat die von Čoban⁵⁾ beobachteten Lichthöfe für eine Reihe von Flüssigkeiten rechnerisch auf Staubstrahlung zurückgeführt.

Šplait bestreitet an zwei Stellen⁶⁾ die Richtigkeit der negativen Ergebnisse Krishnans und Mitras. Die schwache Seite der Untersuchung von Krishnan soll darin bestehen, daß er angeblich nur visuell beobachtet

¹⁾ J. Plotnikow u. L. Šplait, Phys. ZS. **31**, 369, 1930; J. Plotnikow u. S. Nishigishi, ebenda **32**, 434, 1931. Diese Arbeiten werden im folgenden als Arbeiten I und II zitiert; J. Plotnikow, Strahlentherapie **49**, 339, 1934. —

²⁾ R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. (A) **1**, 44, 1934. — ³⁾ S. M. Mitra, ZS. f. Phys. **96**, 34, 1935. — ⁴⁾ M. Katalinić, Kolloid-ZS. **74**, 288, 1936. —

⁵⁾ B. Čoban, Acta Phys. Polon. **4**, 1, 1935. — ⁶⁾ Lj. Šplait, ZS. f. Phys. **98**, 396, 1935; Acta Phys. Polon. **4**, 329, 1935 (Mitte 1936 erschienen).

haben soll. Mitra soll eine zu schwache Lichtquelle und zu kurze Expositionszeiten verwendet haben. Čoban (l. c., S. 6) schreibt das negative Ergebnis Krishnans etwaigem falschem Licht zu.

An beiden Stellen scheint Šplait sagen zu wollen, die von Plotnikow und Mitarbeitern untersuchten Flüssigkeiten seien optisch rein („optisch leer“) gewesen. Eine Aufrechterhaltung einer solchen Meinung stößt aber auf große Schwierigkeiten. In keiner der zahlreichen Arbeiten über die vermeintliche longitudinale Lichtstreuung in homogenen und in binären Flüssigkeiten⁷⁾ ist weder über die dabei verwendeten Methoden der optischen Reinigung noch über den erreichten optischen Reinheitsgrad etwas auch nur angedeutet worden. Angaben über diese wesentlichen Fragen fehlen ganz auch in der neuesten Darstellung des fraglichen Gebietes im Lehrbuch Plotnikows⁸⁾. An der einzigen Stelle⁹⁾, wo eine Reinigung der Flüssigkeiten erwähnt wird, hat es sich bloß um chemische Reinigung gehandelt¹⁰⁾. Čoban hat die optische Unreinheit der von ihm untersuchten Flüssigkeiten ausdrücklich in Kauf genommen¹¹⁾. Bloß in den Arbeiten I (Tabelle I) und II (Tabellen XXV, XXVI, XXVII) werden einige der Flüssigkeiten als rein bezeichnet. Nun steht an der letzteren Stelle die Bezeichnung „rein“ offenbar nur zum Unterschied der wasserfreien Flüssigkeiten gegen ihre in den Tabellen XXVIII—XXX behandelten wässerigen Mischungen. Zwischen den in der Tabelle I der Arbeit I als rein bezeichneten Flüssigkeiten befindet sich auch das Paraffinöl. Dieselbe Tabelle enthält wahllos als Objekte des fraglichen Effektes auch feste (Kunstharze) und flüssige Substanzen (Zuckerlösung, Transformatorenöl, Ricinusöl), für welche Methoden der optischen Reinigung bisher unbekannt sind. Es hätte sich immerhin gelohnt, die Methoden kurz zu besprechen, mit welchen eine optische Reinheit derartiger Substanzen erreicht worden sein sollte. Die Meinung von Šplait erscheint also ganz zweifelhaft; aus seinen Ausführungen ersieht man anderseits auch ein Mißverständnis des Begriffes der optischen Reinheit. Wegen derselben Frage hat sich auch Vrkljan¹²⁾ bezüglich der behaupteten longitudinalen Lichtstreuung ablehnend geäußert.

Anlässlich der experimentellen Bearbeitung einer Methode, aus der Intensitätsverteilung in den Lichthöfen, die durch Lichtzerstreuung in

⁷⁾ Siehe auch: J. Plotnikow u. L. Šplait, Photogr. Korresp. **68**, 198, 1932; Lj. Šplait, Acta Phys. Polon. **2**, 459, 1934. — ⁸⁾ J. Plotnikow, Allgem. Photochemie, Berlin u. Leipzig 1936, S. 37—45, 122—125. — ⁹⁾ J. Plotnikow, Strahlentherapie, l. c., S. 341. — ¹⁰⁾ B. Čoban, l. c., S. 8—9. — ¹¹⁾ B. Čoban, l. c., S. 9—10. — ¹²⁾ V. S. Vrkljan, Acta Phys. Polon. **4**, 325, 1935 (Mitte 1936 erschienen).

staubfreien sehr verdünnten kolloiden Lösungen und Suspensionen erhalten werden, die Richtungsabhängigkeit der Ausstrahlung eines Einzelteilchens im Bereich kleiner Winkel zu bestimmen, wobei mir vakuumdestilliertes Wasser als Ausgangs- und als Vergleichsflüssigkeit dient, konnte ich an diesem Wasser das negative Ergebnis von Mitra bestätigen. Es war folglich angebracht, die Frage systematisch zu erforschen. Zur Begründung der Abweichungen meiner Versuchsanordnung und meiner Auswertung der Versuchsergebnisse gegen diejenigen Plotnikows und Mitarbeiter möchte ich die Grundzüge der Methode kurz angeben.

1. Es sei ein in parallelen Richtungen Θ_x gleichmäßig leuchtender Faden der Länge $OB = b$ gegeben. Die vorausgesetzte Gleichmäßigkeit erweitern wir auch auf alle Richtungen, welche zwischen Θ_1 und Θ_2 bei nicht zu großen Differenzen $\Theta_1 - \Theta_2$ liegen (Fig. 1).

Die Lichtstärke eines Fadenelementes in der durch den Winkel Θ_x gegebenen Richtung sei $i_\theta dx$. Die von der ganzen Fadenlänge in einem Punkt P ($PM = d$) der zur Fadenachse im Abstand $OM = b + a$ ($a = BM$ = groß) senkrechten Ebene erzeugte Beleuchtungsstärke ist dann:

$$L_\theta = i_\theta \int_0^b \frac{\cos \Theta_x}{r_x^2} dx = \frac{i_\theta}{d} \int_{\Theta_2}^{\Theta_1} \cos \Theta_x d\Theta_x = i_\theta \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (1)$$

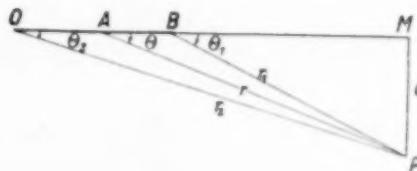


Fig. 1.

Es sei A der äquivalente Punkt auf dem Faden mit der Lichtstärke $I_\theta = bi_\theta$, welcher in P die gleiche Beleuchtungsstärke L_θ erzeugen würde, und $AM = \xi$ sei sein Abstand von der Ebene PM (photographische Platte). So ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{b \cos^3 \Theta}{\xi^2} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}, \quad (2)$$

welche durch die Bezeichnungen: $\xi^2 + d^2 = r^2 = z$, $1/r_1 - 1/r_2 = K$ in:

$$z^3 - \frac{b^2}{K^2} z + \frac{b^2 d^2}{K^2} = 0 \quad (3)$$

übergeht. Daraus lassen sich für ein gegebenes $d = PM$ die Abstände r oder ξ des zu P gehörigen äquivalenten Punktes A und damit der Ausstrahlungswinkel Θ eindeutig bestimmen*.

* Θ wird auch unmittelbar durch die Umformung: $\cos^3 \Theta - \cos \Theta + Kd^2/b = 0$ gegeben.

L_θ sei die sich aus der Schwärzung der photographischen Platte PM nach der Schwärzungskurve $S = f(i)$ ergebende Beleuchtungsstärke in P . Ebenso sei $L_{\theta'}$ die Beleuchtungsstärke in einem anderen Punkt P' der Platte. Diese wählen wir willkürlich als Bezugsbeleuchtungsstärke. A' sei der dazugehörige äquivalente Punkt und d', Θ', r', ξ' die entsprechenden Größen. So hat man:

$$\frac{I_\theta}{I_{\theta'}} = \frac{L_\theta}{L_{\theta'}} \cdot \left(\frac{\cos \Theta'}{\cos \Theta} \right)^3 \cdot \left(\frac{\xi}{\xi'} \right)^2 = \frac{i_\theta}{i_{\theta'}}. \quad (4)$$

Wegen der vorausgesetzten Gleichmäßigkeit des Fadens ist (4) auch das Verhältnis der Strahlungsintensitäten der Einzelteilchen in den Richtungen Θ und Θ' .

Es ginge vorläufig über das Ziel dieser Mitteilung hinaus, auf die Änderungen einzugehen, welche daraus erwachsen, daß die photographische

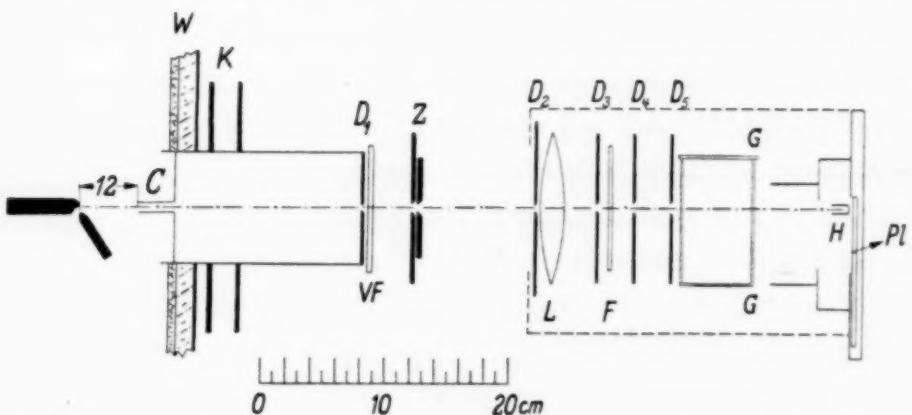


Fig. 2. C = Vorblende, K = Kühlrippen, D_1 bis D_5 = Blenden, VF = Vorfilter, Z = Verschluß, L = Linse, F = Filter, GG = Glaskasten, H = Abblendungsröhre, Pl = photographische Platte. — Durchmesser der Blendeneöffnungen: $C = 5$ mm, $D_1 = 2$ mm, $Z = 3$ mm, $D_2 = D_3 = 1,5$ mm, $D_4 = 3,0$ mm, $D_5 = 3,5$ mm. — Abblendungsröhre H : äußerer Durchmesser 6,3 mm, innerer Durchmesser 4 mm.

Platte außerhalb des Mediums liegt. In den Versuchen war die Länge des primären Strahlenbündels $b = OB = 55,6$ mm, sein Durchmesser 1,5 mm, der Abstand $a = BM = 1,5 b$. Trotz der damit eingeführten Abweichungen von den Voraussetzungen läßt sich die Methode auch bei einer gegen $\Theta = 0$ hyperbelartig ansteigenden Zerstreuungsintensität mit einem guten Näherungsgrad anwenden.

2. Das Schema der Versuchsanordnung ist aus der Fig. 2 ersichtlich; am mitgegebenen Maßstab sind die horizontalen Abstände der von der Vorblende C rechts liegenden Teile ablesbar. Die Versuchsanordnung lehnt sich an die Versuchsanordnungen von Plotnikow, von Pokrowski¹³⁾

¹³⁾ G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **65**, 130, 1930.

und von Brentano und Mitarbeitern¹⁴⁾ an. Ein Lichtstrahlenbündel aus dem positiven Krater einer Bogenlampe durch die Glaslinse *L* parallel gemacht, geht durch eine Reihe von kreisrunden Blendenöffnungen, passiert einen Glaskasten *GG* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und wird im Abblendungsröhrchen *H* aufgehalten. Das in der Flüssigkeit und im Glas zerstreute Licht wirkt auf die photographische Platte ein.

Die in der Mehrzahl der Aufnahmen in der Arbeit I zu sehenden radialen Protuberanzen, welchen von den Verfassern ein molekularer Ursprung zugeschrieben wird („Nadel-“ und „Sternstrahlung“) und für welche auch theoretische Deutungen versucht wurden¹⁵⁾, sind bloß in der Apparatur, vorwiegend durch Reflexionen bei streifender Inzidenz am Rande der dort einzigen Blendenöffnung *s*, entstandene Versuchsfehler. Um sie fernzuhalten, sind bei mir der Hauptblendenöffnung *D*₃ beide Schutzblenden *D*₄ und *D*₅ nachgeschaltet. — Die Versuche wurden im Dunkelzimmer bei gründlicher Beseitigung fremden Lichtes durchgeführt. Um auch die letzten Spuren davon von der Platte fernzuhalten, wurde die Apparatur von dem Schirm *D*₂ an bis zur Kamera allseitig mit schwarzer Pappe überdeckt. Die Apparatur war matt geschwärzt, die konisch ausgebohrten Blendenöffnungen und das Röhrchen *H* (innen und außen) waren sorgfältig berußt.

Sämtliche Aufnahmen wurden gleich lang (5,5 Minuten) bei gleicher Temperatur (22° C) im gleich zusammengesetzten frischen Entwickler ausentwickelt. Die näher zu vergleichenden Aufnahmen wurden auf beiden Plattenhälften einer Platte gemacht. Für Serien wurden Platten aus ein und derselben Packung verwendet und die Serie wurde gleichzeitig entwickelt. Zur Untersuchung der Filter- und der Plattencharakteristiken diente ein Hilgerscher Quarzspektrograph E 2; die Wellenlängen wurden auf das Eisenbogenspektrum bezogen. Die radiale Schwärzungsverteilung in den Aufnahmen wurde mikrophotometrisch ausgemessen.

Von mehreren untersuchten Glasgefäßen wurden in den Versuchen mit dem vakuumdestillierten Wasser zwei Glasgefäße der Firmen Leybold und Hellige vom quadratischen Querschnitt (innere Länge 55,6 mm), welche sich mit der Dvorákschen Methode praktisch schlierenfrei erwiesen hatten, benutzt. Die restlichen Glasstörungen¹⁶⁾ gehen hauptsächlich von einem Oberflächenhäutchen an den Außenseiten der Glaswände aus, welches sich

¹⁴⁾ J. Brentano, A. Baxter a. F. W. Cotton, Phil. Mag. (7) **17**, 370, 1934.

— ¹⁵⁾ S. Mohorovičić, Arch. f. Chem. u. Pharm. **6**, 16, 1932, S. 21—22 u. S. 30—31. — ¹⁶⁾ Kontrollversuche ergaben, daß im ultravioletten Gebiet α die Fluoreszenz sehr unwesentlich zur Schwärzung der Platte beiträgt.

durch geeignete Reinigung unmittelbar vor einer Serie von Aufnahmen weitgehend beseitigen läßt. In der Weise ließ sich besonders das Helligesche Gefäß bis zu zehnfachen Überexpositionen fast störungsfrei verwenden.

Die Untersuchungen wurden bei Zimmertemperaturen zwischen 18 und 22° C durchgeführt. Es wurde Wasser von drei verschiedenen chemischen und mehreren optischen Reinheitsgraden untersucht:

a) Bei Luftzutritt doppeldestilliertes Wasser (Kühlschlange aus Metall). „Wasser a“.

b) Bei Luftzutritt im Apparat aus Quarzgut mehrmals destilliertes Wasser. „Wasser b“.

c) Wasser a wurde im Vakuum zwei- bis achtmal langsam destilliert, wobei das Destillat vorschriftsgemäß nach jeder Destillation unter Vakuum in das Anfangsgefäß zurückgeschüttet wurde (Jenaer Glas). Das endgültige Destillat kam nur auf etwa 30 Sekunden während des Ausgießens aus dem Destillierapparat in den Glaskasten in die Gefahr einer Infektion durch Staub. Die vordem eingelassene Luft wurde vor dem Apparat zweimal in redestilliertem Wasser gewaschen. „Wasser c“.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der drei Wassersorten verhielten sich im Mittel wie 1 : 0,088 : 0,106.

3. Im mit der Hand regulierten Gleichstromlichtbogen ($i = 20$ Amp., Dochtkohle 12 mm, Homogenkohle 9 mm) gingen die Stromschwankungen nicht über $\pm 0,1$ Amp. hinaus. In der Versuchsanordnung ist die Flächenhelligkeit eines in der Achsenrichtung CH liegenden engbegrenzten Fleckes des positiven Kraters als Lichtquelle wirksam. Dementsprechend ergaben mehrere mit einer zwischen D_5 und GG (Fig. 2) eingeschalteten Photozelle ausgeführte Meßreihen über die Abhängigkeit der Flächenhelligkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Kohlenkombinationen den von Kohn und Guckel¹⁷⁾ erhaltenen ganz ähnliche Kurven¹⁸⁾. Insbesondere für die obengenannte Kohlendicke ergab sich in Übereinstimmung mit den grundlegenden Messungen Violles und Lummers von $i = 17$ Amp. an eine praktisch konstante Flächenhelligkeit. Demnach war die von mir im Lichtbogen verwendete Stromstärke den von Plotnikow und Mitarbeitern verwendeten wesentlich höheren Stromstärken ganz gleichwertig.

In der Fig. 3 sind drei in der gleichen Versuchsanordnung ausgeführte Beobachtungsreihen über zeitliche Schwankungen der Flächenhelligkeit

¹⁷⁾ H. Kohn u. M. Guckel, ZS. f. Phys. **27**, 305, 1924, Tab. u. Fig. 1.

¹⁸⁾ Dem Lummerschen Verfahren entsprechend wurden relative Maxima der Galvanometerausschläge berücksichtigt.

bei $i = 20$ Amp. wiedergegeben¹⁹⁾. Mit einer mäßig großen Lichthöfe ergebenden Füllung von Wasser a wurden im ultravioletten Spektralgebiet α Aufnahmen mit den Expositionszeiten $t = 5, 10, 20$ und 40 Sekunden gemacht; in der Fig. 4 sind die radialen Schwärzungsverteilungen in den erhaltenen Lichthöfen wiedergegeben²⁰⁾. Aus beiden Figuren ersieht man, daß der Einfluß derartiger Schwankungen besonders bei kurzen Expositionszeiten, welche von Plotnikow und Mitarbeitern verwendet wurden, geradezu ausschlaggebend ist. Aus dem Ganzen geht hervor, daß die von ihnen beobachteten Schwankungen der Lichthofdurchmesser²¹⁾ restlos auf

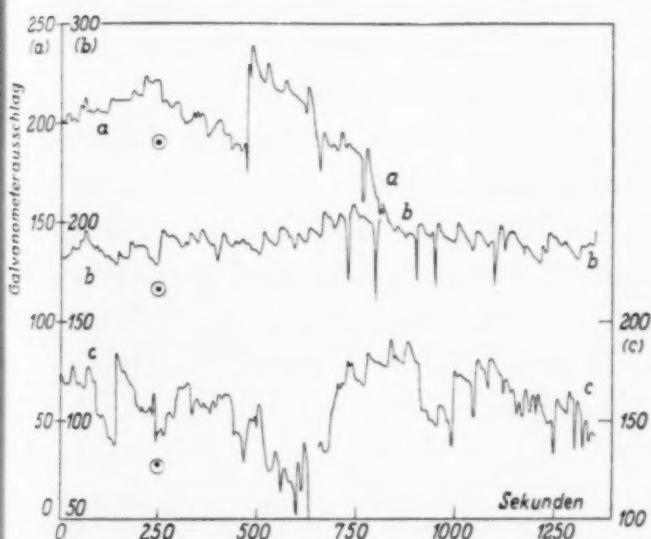


Fig. 3. Schwankungen der Flächenhelligkeit.

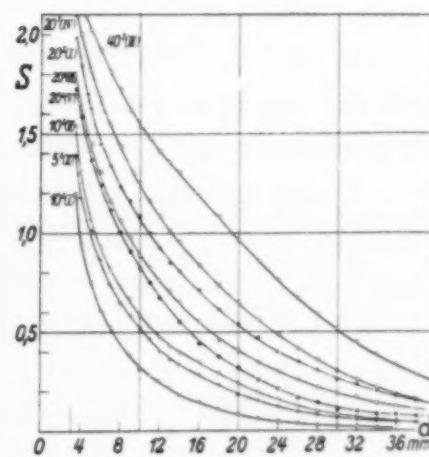


Fig. 4. Lichthofschwankungen.

die Flächenhelligkeitsschwankungen zurückzuführen sind. Damit fällt auch die von ihnen den Lichthofdurchmesserschwankungen zugeschriebene weitgehende molekulare Bedeutung ganz fort.

4. Bei Plotnikow und Mitarbeitern hat Wasser in folgenden Spektralgebieten Lichthöfe ergeben: a) $315 < \lambda < 400 \text{ m}\mu$ [Expositionsdauer $t = 2^{\circ}$, Lichthofsradius $R = 1,83$ bis $2,7 \text{ cm}^{22}$]; b) $315 < \lambda < 475 \text{ m}\mu$

¹⁹⁾ In den Kurven *a* und *b* war die Kratermitte zur Blendenachse $D_2 D_5$ genau zentriert, in der Kurve *c* war sie etwas exzentrisch eingestellt. — ²⁰⁾ Die mit gleichen römischen Zahlen bezeichneten Aufnahmen befinden sich auf derselben Platte. — Die übrigen zu $t = 40^s$ gehörigen Kurven verlaufen zwischen 20^s (IV) und 40^s (III). — ²¹⁾ Arbeit II; sodann noch: L. Šplait, l. c.⁷⁾; B. Čoban, l. c., Tabelle II. — In der Anordnung von Šplait hat die Photozelle nicht die Flächenhelligkeit eines gegebenen Punktes, sondern einen Bruchteil des integralen Lichtstroms des Lichtbogens registriert. Deswegen sagen seine Registrierungen in der Frage, die er untersuchen wollte, nichts aus. — ²²⁾ Arbeit II, Tabellen II, I, IV, III.

[$t = 1^s$, $R = 1,0$ bis $1,75 \text{ cm}^{23}$]; $c)$ $436 < \lambda < 515 \text{ m}\mu$ [$t = 1^s$, schwacher Lichthof^{23) 24)]. Bei Pokrowski fehlen Angaben des Spektralgebietes und der Expositionszeiten (l. c.).}

Folgende Spektralgebiete gelangen bei mir zum Vergleich im vollen Umfange mit den obgenannten: $\alpha)$ $315 < \lambda < 390,6 \text{ m}\mu^{25}$), vergleichbar mit den Gebieten a und b ; $\beta)$ $428,2 < \lambda < 501,2 \text{ m}\mu^{25}$), vergleichbar mit dem Gebiet c . Da das Gebiet der Cyanbande $\lambda 388,4 - \lambda 385,0 \text{ m}\mu$ den photographisch und energetisch wirksamsten Teil des Kohlebogens bildet, so sind die Schwerpunkte der Spektralgebiete a , b und α , mit Rücksicht auf die Charakteristiken der Plattenarten und der Filter, zwischen $\lambda 370$ und $\lambda 380 \text{ m}\mu$ anzunehmen. Sehr teilweise kann mit dem Gebiet c mein grünes Gebiet γ : $510 < \lambda < 575 \text{ m}\mu^{25}$) verglichen werden.

Auf Grund der erwiesenen Gleichwertigkeit der Lichtquellen lässt sich unter der Annahme gleichartiger zerstreuender Teilchen aus einem Vergleich der primär erleuchteten Volumina der Flüssigkeit, des Abstandes Flüssigkeit—Platte und der spektralen Durchlässigkeitsflächen der Filtersätze ein Vergleich der zu gleicher Schwärzung in meiner Versuchsanordnung nötigen Expositionszeiten gegen diejenigen in den Arbeiten I und II durchführen. Da die Angabe der Abstände Flüssigkeit—Platte und Flüssigkeit—Abblendungsröhrchen in beiden Arbeiten fehlt, so wurden diese nach den Fig. 1 und 3 der Arbeit von Šplait [l. c. ⁷⁾] auf 6 cm bzw. 6 mm abgeschätzt. In der Tabelle 1 sind die Rechnungsergebnisse für einen Punkt der Platte, welcher in der Entfernung $d = 8,2 \text{ mm}$ von der Achse CH der Versuchsanordnung liegt, enthalten.

Vergleicht man die errechneten Z-Werte für das Spektralgebiet α mit den Kurven 5^s und 10^s der Fig. 4, so ist der erreichte Näherungsgrad trotz

²³⁾ Arbeit I, Tabelle I. — Das Gebiet c wird in der Arbeit irrtümlich als grünes Licht bezeichnet. — ²⁴⁾ Die angegebenen Grenzen der Spektralgebiete ergeben sich aus den Charakteristiken der verwendeten Plattenart (Mimosa-Extrarapid) und der verwendeten Filter. Die kurzwellige Grenze der Spektralgebiete a und b entspricht der Durchlässigkeitsgrenze in $2 \times 2 \text{ mm}$ Glasdicke. Für die Filtercharakteristiken vgl. besonders: Plotnikow, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. III, A/2, S. 1752—1753, S. 1792—1793, S. 1788—1789. — ²⁵⁾ Im Spektralgebiet α dienten als Vorfilter VF und starker Filter F zwei Schwarzglasfilter Hanau. Mittlere Durchlässigkeit des Filtersatzes ist $\bar{D} = 0,37$. Das Spektralgebiet β : $VF = 3 \text{ mm}$ Kobaltglas + 25 mm gealterte Chininsulfatlösung, $F = \text{Agfa-Blaufilter Nr. 40}$. Durchlässigkeitsmaximum $D = 0,08$ bei $\lambda 453 \text{ m}\mu$. Das Spektralgebiet γ : $VF = 3 \text{ mm}$ grünes Glas, $F = \text{Wrattenfilter Nr. 62}$. $D = 0,085$ bei $\lambda 540 \text{ m}\mu$. Platten: in den Gebieten α und β Tempo-Braun (Schleussner), im Gebiete γ Persenso (Perutz). Das Gebiet β am langwelligen Ende, das Gebiet γ am kurzwelligen Ende werden durch die Gebiete der verminderten Empfindlichkeit der Platten etwas eingeengt.

der nur abgeschätzten Abstände noch recht gut. Im folgenden wird der Expositionsdauer $t = 10^8$ im Spektralgebiet α der Überexpositionsfaktor $\ddot{u} = 1$ zugeschrieben ($\ddot{u} = t_\alpha \cdot Z_a / Z_\alpha = t_\alpha \cdot Z_b / Z_\alpha$). Derselbe Faktor $\ddot{u} = 1$ entspricht im Spektralgebiet β ($t_\beta \cdot Z_c / Z_\beta$) der Expositionsdauer $t = 54^8$, im Spektralgebiet γ (aus einem Vergleich mit β) der Expositionsdauer $t = 65^8$.

Tabelle 1²⁶⁾.

	V	ξ em	L	F			L_f			E			Z Sekunden		
				a	b	c	a	b	c	$\lambda 380$ $m\mu$	$\lambda 460$ $m\mu$	a	b	c	
Plotnikow und Mitarbeiter	6,47	10,51	6,83	46,3	58,6	19,6	14,9	18,8	36,2	2,75	1	2	1	1	
Katalinić	1	10,80	1	21,3	3,7	1	1	1	1	1	1	14,6	9,5	53,8	

5. Versuchsergebnisse. Wasser a und Wasser b ergeben in den Spektralgebieten α und β Lichthöfe der Größenordnung wie in den Arbeiten I und II schon mit $\ddot{u} = 1$. Im Gebiete γ kommen nur Spuren davon bei $\ddot{u} = 2,8$ bis $5,6$ zum Vorschein (Fig. 5).

Monatelang in wohl verstopften Flaschen lagern gelassene Vorräte beider Wassersorten weisen ein starkes Zurückgehen der Lichthöfe auf²⁷⁾. Es genügte aber, die gelagerten Vorräte 15^8 lang heftig zu schütteln, damit die Lichthöfe wiederum stark zunehmen²⁸⁾ (Fig. 6).

Bereits nach zwei Vakuumdestillationen verschwinden die Lichthöfe in Wasser c in beiden Gebieten β und γ ganz ($\ddot{u} = 6$), im Gebiet α gehen sie

²⁶⁾ V = Verhältnis der wirksamen leuchtenden Volumina, ξ = Abstand des äquivalenten Punktes für $d = 8,2$ mm bei Berücksichtigung der Brechungen, L = Verhältniszahl unfiltrierter Beleuchtungsstärken, F = spektrale Durchlässigkeitsflächen der Filtersätze in den Empfindlichkeitsbereichen der Platten, L_f = Verhältniszahl der filtrierten Beleuchtungsstärken; E = Verhältnis der nötigen Expositionszeiten, um im Bereiche der Schwärzungen 0,5 bis 1,0 an einer Mimosa-Extrarapidplatte die gleiche Schwärzung wie an einer Tempo-Braun-Platte zu erlangen; Z = äquivalente Expositionszeiten in Sekunden. — Bei der Berechnung von V wurde der Umstand berücksichtigt, daß bei Plotnikow und Mitarbeitern im Punkt $d = 8,2$ mm infolge der Schattenwirkung des Abblendungsröhrchens höchstens $\frac{9}{10}$ des erleuchteten Flüssigkeitsvolumens wirksam sind. Die Vergleiche von E und Z sind nur in vertikalen Richtungen gültig. E wurde aus den Schwärzungskurven $S = f(t)$ bestimmt. Der Berechnung von Z liegt der Wert $p = 0,9$ der Schwarzschildischen Konstante zugrunde. —

²⁷⁾ Die Flaschen wurden vorher zwecks Entstaubung wiederholt mit vakuumpdestilliertem Wasser geschüttelt. — ²⁸⁾ Um grobdisperse Luftbläschen aufsteigen zu lassen, wurden die Aufnahmen 6 bis 10 Stunden später gemacht.

stark zurück. Mit weiteren Vakuumdestillationen setzt sich ihr Zurückgehen im Gebiete α bis zum gänzlichen Verschwinden auch bei gleichzeitiger Verlängerung der Expositionszeiten bis $\bar{u} = 10$ ständig fort²⁹⁾ (Fig. 7). Bei $\bar{u} > 5$ macht sich dabei das zwischen den Blendern D_4 und D_5 hindurchgelassene falsche Licht aus der Hauptblende D_3 bereits störend bemerkbar, obwohl auch seine Intensität mit dem Fortschreiten der optischen Reinheit

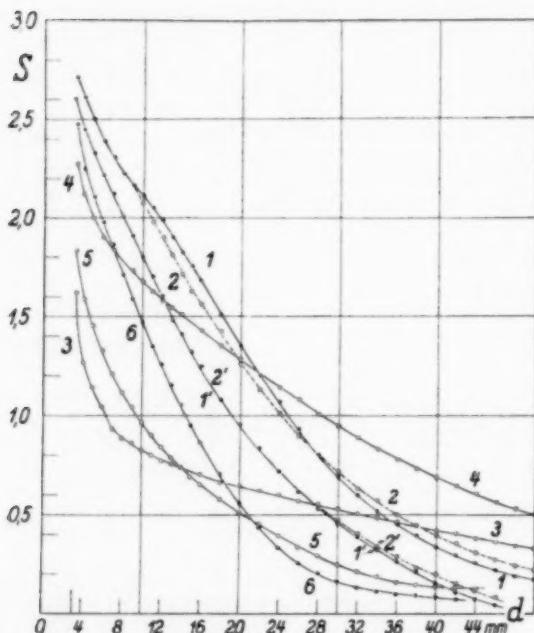


Fig. 5. Schwärzungsverteilungen
in den Lichthöfen.

Kurven 1 und 2 = Wasser b und a , $t = 40^{\text{s}}$; 1' und 2' = Wasser b und a , $t = 20^{\text{s}}$; 3, 4 und 5 = staubfreie Mastixsole: 3 = feinstdisperse ($\varrho < 50 \text{ mu}$), 1,3 mg/Liter, $t = 30^{\text{s}}$; 4 = feindisperses ($\varrho > 100 \text{ mu}$), 3,2 mg/Liter, $t = 20^{\text{s}}$; 5 = grobes (monodispers, $\varrho \approx 440 \text{ mu}$), 0,15 mg/Liter, $t = 40^{\text{s}}$. Die Aufnahmen 1 bis 5 sind im Gebiete α gemacht worden. — Kurve 6 = Wasser b , $t = 120^{\text{s}}$, Gebiet β .

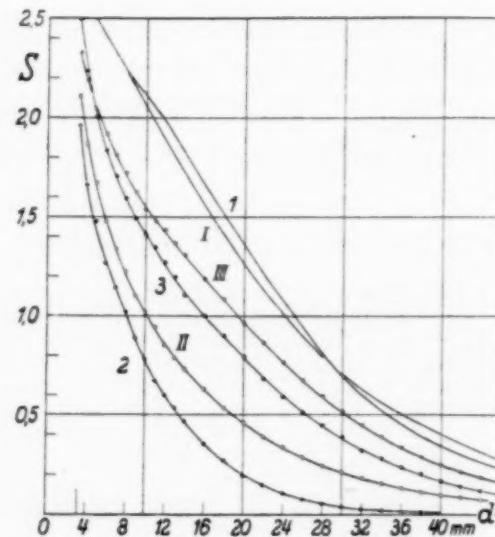


Fig. 6. Einfluß der Sedimentierung.

Kurve 1 = Wasser b 7 Tage nach der Destillation;
2 = dasselbe nach 6-monatiger Lagerung;
3 = dasselbe nach 6 Monaten geschüttelt. —
Kurve I = Wasser a 4 Tage nach der Destillation;
II = dasselbe nach 2,5-monatiger Lagerung;
III = dasselbe nach 3 Monaten geschüttelt. —
Spektralgebiet α , $t = 40^{\text{s}}$.

zurückgeht. Um dasselbe unschädlich zu machen, bzw. um eine Überdeckung etwaiger letzter Lichthofreste zu verhüten, wurden beide Schutzblendern exzentrisch eingestellt³⁰⁾ (vgl. Fig. 8 b). Trotzdem konnte in sechs- bis achtmal vakuumdestilliertem Wasser im Gebiete α auch mit $\bar{u} = 10$

²⁹⁾ Die dabei verwendeten Glaskästen wurden vorher durch wochenlang fortgesetztes Ausspülen mitvakuumdestilliertem Wasser praktisch staubfrei gemacht. — ³⁰⁾ Solange es auch eine Spur einer mäßig steilen lichthofbildenden Zerstreuung in der Flüssigkeit gibt, fällt diese Störung fort, weil auch das falsche Licht zerstreut wird. Der Lichthof erscheint auch bei exzentrischen Blendern konzentrisch um den Schatten des Abblendungsrohrchens.

keine Spur einer Lichthofbildung entdeckt werden. Der dabei erscheinende schwache Hintergrund ist unregelmäßig, flockig oder faserig. Seine Struktur ändert sich mit der Lage des Glaskastens, was alles auf seinen zweifellosen Ursprung in der Lichtzerstreuung an den Glaskastenwänden hinweist.

In einzelnen ohne den Glaskasten gemachten stärker überexponierten Leer- aufnahmen erscheint der falsche Lichtkranz stellenweise von mehreren zu den Schutzbalden konzentrisch verlaufenden Interferenzstreifen durchzogen. Diese Feinstruktur wird schon durch Spuren einer lichthofbildenden Zerstreuung in der Flüssigkeit (oder auch durch eine mittelstarke Glasstreuung) verwischt. In der Fig. 8a ist eine derartige im Roten gemachte Leer- aufnahme in 2,2facher Vergrößerung wiedergegeben, wo bei konzentrischen Schutzbalden die Interferenzstreifen ausnahmsweise ganz ringsherum verlaufen. Die Fig. 8b ist eine von den Aufnahmen, die mit sechsmal vakuumdestilliertem Wasser c im Gebiete α

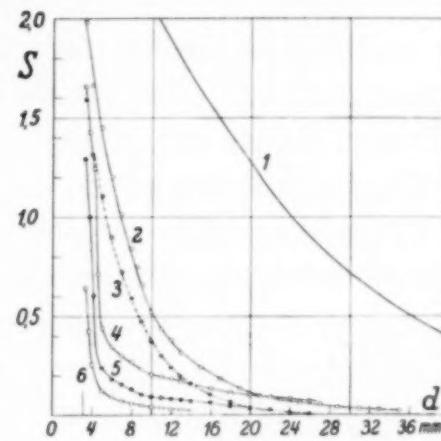


Fig. 7. Einfluß des optischen Reinheitsgrades.

Kurve 1 = Kurve 2 der Fig. 5, $t = 40^{\text{s}}$;
2 = Wasser c nach 2 Vakuumdestillationen, $t = 60^{\text{s}}$; 3 = dasselbe, $t = 40^{\text{s}}$;
4 = Wasser c nach 6 Vakuumdestillationen, $t = 100^{\text{s}}$; 5 = dasselbe, $t = 60^{\text{s}}$;
6 = dasselbe, $t = 10^{\text{s}}$. Spektralgebiet α .

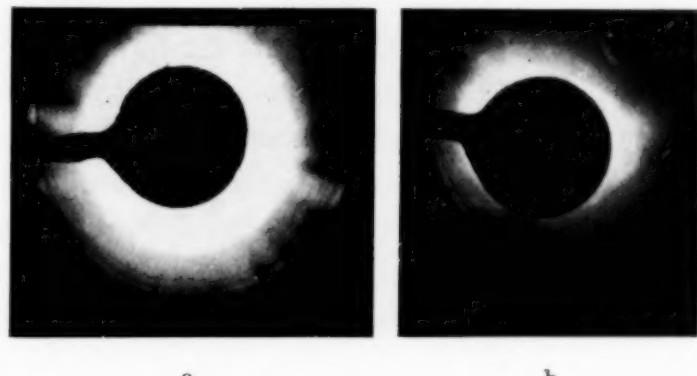


Fig. 8a und b. Feinstruktur des falschen Lichtkränzes; 2,2 mal vergrößert.

gemacht wurden ($\bar{u} = 10$); hier bleibt die Schärfe der in der linken Bildhälfte erschienenen Interferenzstreifen kaum etwas hinter derjenigen der Fig. 8a zurück.

Es ist also als eine gesicherte Tatsache anzusehen, daß optisch reines Wasser keine lichthofbildende Zerstreuung aufweist. Einer Annahme einer restlichen Lichthofbildung, die lichtschwächer als die Lichtzerstreuung der

reinsten Glassorte sein sollte, scheint der Umstand entgegen zu sprechen, daß die schwache Lichtbahn in der Flüssigkeit, sofern es visuell beurteilt werden kann, aus schiefen Richtungen $90^\circ + \alpha$ und $90^\circ - \alpha$ in ungefähr gleicher Stärke sichtbar erscheint.

Diese Lichthofffreiheit des vakuumdestillierten Wassers ist kurzdauernd, wenn dasselbe im zugedeckten Glaskasten aufbewahrt wird. Nach etwa 8 Stunden beginnt eine allmählich zunehmende flache Lichthofbildung sich bei Überexpositionen bemerkbar zu machen. Parallel damit geht eine Zunahme der Sichtbarkeit der Lichtbahn mit einem unverkennbaren Überwiegen der Lichtstärke in den Richtungen $90^\circ + \alpha$; aus den Richtungen $\Theta = 5$

bis 10° werden einzelne schwach leuchtende Lichtpunkte sichtbar. Die Erscheinung wurde mit sechsmal und achtmal vakuumdestilliertem Wasser in der Weise näher untersucht, daß die eine Hälfte des Destillats in der Apparatur aufbewahrt, die andere im neuerdings evakuierten Destillierapparat zurückgelassen wurde. Von Zeit zu Zeit wurden mit der ersten Hälfte Aufnahmen im Spektralgebiet α

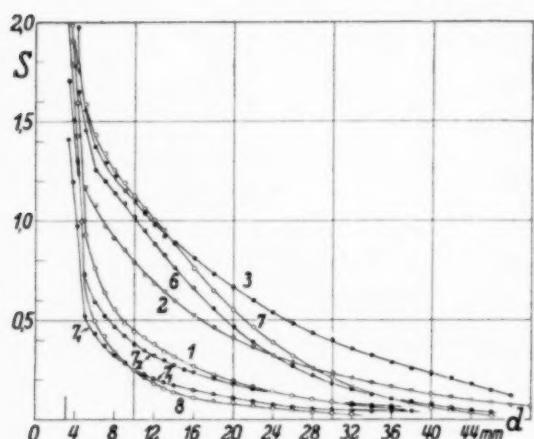


Fig. 9. Lichthöfe der zweiten Art³¹⁾.

mit $\ddot{u} = 10$ gemacht. Einige der erhaltenen Schwärzungsverteilungskurven sind in der Fig. 9 wiedergegeben³¹⁾. Sodann wurde die zweite Hälfte des Destillats in die Apparatur gebracht und die erste Aufnahme wurde auf der anderen Plattenhälfte der Aufnahme Nr. 7 gemacht. Das erhaltene Bild (Kurve 8), sowie auch die unmittelbar nachfolgenden, waren lichthofffrei. Die erste Hälfte des Destillats ergab im Gebiet β bis $\ddot{u} = 8,9$ keine Lichthöfe.

6. Nach dem ganzen Sachverhalt kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Lichthöfe der ersten Art durch den Mie-Effekt der suspendierten

³¹⁾ T = die seit der Herausnahme der ersten Hälfte des Destillats aus dem Vakuumdestillierapparat verstrichene Zeit, ϑ = die Zimmertemperatur. Kurve 1: $T = 8^{\text{h}}$, $\vartheta = 22^{\circ}\text{C}$; Kurve 2: $T = 32^{\text{h}}$, $\vartheta = 21^{\circ}\text{C}$; Kurve 3: $T = 54^{\text{h}}$, $\vartheta = 21^{\circ}\text{C}$; Kurve 6: $T = 120^{\text{h}}$, $\vartheta = 14^{\circ}\text{C}$; Kurve 7: $T = 127^{\text{h}}$, $\vartheta = 27^{\circ}\text{C}$; Kurve 8: = der Rest des Destillats 127^{h} im Vakuum aufbewahrt, $T = 127,5^{\text{h}}$, $\vartheta = 27^{\circ}\text{C}$. Expositionszeiten für 1 bis 8: $t = 100^{\text{s}}$. Die Kurven 7₁ und 7₂ entsprechen dem Zustande 7, nur mit $t_1 = 10^{\text{s}}$ und $t_2 = 20^{\text{s}}$ aufgenommen. Ein eventueller Einfluß der Temperatur auf die Lichthöfe dieser Art ist jedenfalls kleiner als die Wirkung der Flächenhelligkeitsschwankungen bei $t = 100^{\text{s}}$.

fremden Teilchen hervorgerufen werden. Ihr Erscheinen weist auch keinen Zusammenhang mit der chemischen Reinheit des Wassers auf.

Die Hauptmenge der lichthofbildenden Teilchen sedimentiert in etwa 2,5 Monaten um eine Sedimentierungsstrecke von rund 8 cm. Für Teilchendichten $2 < s < 3$ ergibt sich daraus $\varrho \sim 50 \text{ m}\mu$ als mittlerer Teilchenradius, was auch der spektralen Verteilung der Lichthöfe gut entspricht. Andere Sedimentierungsversuche haben hingegen ergeben, daß Teilchen des Dispersitätsgrades $\varrho \geq 150 \text{ m}\mu$, d. h. der im Aerosol am häufigsten vorkommenden Größenordnung³²⁾, zur Lichthofbildung unwesentlich beitragen. Die bei weitem größere Steilheit der Schwärzungsverteilung in den Lichthöfen der Wassersorten *a* und *b* im Vergleich mit denjenigen der Mastixsole der gleichen Größenordnung der Dispersität (Fig. 5), welche sonst bezüglich der spektralen Verteilung der Lichthöfe beiden Wassersorten nahekommen, zeigt, daß außer der Dispersität auch andere Faktoren, vermutlich vorwiegend optische Konstanten der lichthofbildenden Teilchen, auf die Steilheit mitbestimmend wirken.

Eine Anwendung des gleichen Kriteriums auf die Lichthöfe der zweiten Art, die sich sowohl durch ihre spektrale Verteilung als auch durch die weit geringere Steilheit von den ersten unterscheiden, weist darauf hin, daß dabei eine ganz andere Teilchenart, deren Dispersität mit der Zeit *T* merklich abnimmt, wirksam ist. Nach den eingeschalteten Vorsichtsmaßnahmen und den Versuchsbedingungen erscheint die Annahme kolloid disperter Bläschen absorbiert Luft als einzig möglich³³⁾. Demnach wäre im allmählichen Anstieg der Schwärzung in den Kurven 1 bis 3 der Fig. 9 ein allmähliches Vordringen der absorbierten Luft von der Oberfläche her bis zur etwa 3,5 cm tiefer liegenden Lichtbahn zu sehen.

Die Frage, ob es sich bei Plotnikow und Mitarbeitern bzw. bei Pockrowski, um Lichthöfe der ersten Art oder um diejenigen der zweiten Art handelt, ist mithin für die Sache gleichgültig. Aus den Kurven 7₁ und 7₂ der Fig. 9 geht aber hervor, daß die von Plotnikow und Nishigishi verwendete Expositionsdauer, falls sie im Vakuum redestilliertes Wasser verwendet haben sollten, zu einer Feststellung der in den Fig. 2 bis 4 der Arbeit II wiedergegebenen Lichthöfe als Lichthöfe der zweiten Art zu kurz waren. Auch die spektrale Verteilung der Lichthöfe der zweiten Art entspricht nicht der in der Arbeit I angegebenen. Zur Beurteilung der Sachlage ist auch der Umstand heranzuziehen, daß Plotnikow in seiner Begründung der Licht-

³²⁾ Vgl. R. Whytlaw-Gray, Trans. Faraday Soc. **32**, 1042, 1936; H. L. Green, ebenda **32**, 1091, 1936; H. Grisollet, C. R. **202**, 1872, 1936. —

³³⁾ Vgl. M. Katalinić, l. c. S. 292.

hoferscheinung als einer neuen Art der Wechselwirkung zwischen Licht und Molekülen das Tyndall-Licht als eine seitwärtige Erscheinung ansieht³⁴⁾, die in einer zum primären Strahlenbündel ungefähr senkrechten Beobachtungsrichtung ihr Maximum erreichen soll³⁵⁾). Diese Ansichten konnten folgerichtig eine Vernachlässigung der Staubstrahlung im Bereiche kleiner Winkel um die primäre Fortpflanzungsrichtung bis zum Arbeiten mit offen stehenden Flüssigkeiten³⁶⁾ herbeiführen.

Sowohl nach der Mieschen Theorie als auch nach der Rayleighschen Theorie der mit der Lichtwellenlänge vergleichbaren durchsichtigen Teilchen wäre ein molekularer Mie-Effekt an eventuellen riesigen Molekularaggregaten in Flüssigkeiten zu erwarten³⁷⁾. Experimentell gibt es meines Wissens nur eine Beobachtungsreihe von Rousset³⁸⁾, welche unter Heranziehung der Deutung des Krishnan-Effektes³⁹⁾ zum Teil darauf zurückführbar wäre. Es ist anderseits zu bedenken, daß ein molekularer Mie-Effekt außer von dem Betrag der Änderung $\Delta\epsilon$ der Dielektrizitätskonstante und hauptsächlich von der Größe der Aggregate einigermaßen auch von der Lage der Achse der größten Änderung $\Delta\epsilon$ im Aggregat abhängig sein dürfte. Z. B. im extremen Fall von hypothetischen fadenförmigen Riesenmolekülen wäre von einem Faden, dessen Achse des größten $\Delta\epsilon$ in einer zur Fadenlänge senkrechten Richtung liegt, die Wirkung einer Reihe von Rayleighschen verschwindend kleinen Teilchen zu erwarten. Ein *Ausbleiben* eines Mie-Effektes in einer optisch reinen Flüssigkeit kann also streng genommen nicht als ein Beweis gegen eine molekulare Aggregation gezogen werden. Anderseits bestehen aber bisher keine zwingenden Gründe, in Wasser und in gewöhnlichen homogenen Flüssigkeiten riesige Molekularaggregate einer mit der Lichtwellenlänge näher vergleichbaren Größe, oder auch darüber, anzunehmen.

Zagreb, Physikalisches Institut der Universität.

³⁴⁾ Arbeit I; J. Plotnikow, Strahlentherapie, l. c.¹⁾; l. c.⁸⁾ S. 59, 124 u. 173.

— ³⁵⁾ J. Plotnikow, Abderhaldens Handb. I, l. c. S. 1674. — ³⁶⁾ B. Čoban, l. c. S. 9. — ³⁷⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **76**, 29, 1925, S. 33—37; H. Blumer, ZS. f. Phys. **38**, 304, 1926, S. 309 u. 324; G. I. Pokrowski, ebenda **60**, 850, 1930; **65**, 130, 1930. — ³⁸⁾ A. Rousset, Thèses, Paris 1935, S. 120—121. —

³⁹⁾ R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. (A) **1**, 211, 1934; **1**, 915, 1935; **2**, 221, 1935; **3**, 126, 1936; **3**, 211, 1936; R. Gans, Phys. ZS. **37**, 19, 1936; V. S. Vrkljan u. M. Katalinić, ebenda **37**, 482, 1936.

Messung des Wirkungsquerschnitts für die Anregung der Na-D-Linie bei Na-Ionenstoß auf Helium.

Von **W. Maurer** und **K. Mehnert** in Darmstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1937.)

§ 1. Ziel der Arbeit. § 2. Ionenquelle und Versuchsanordnung. § 3. Methodisches und Ergebnisse: Druck-, Stromabhängigkeit und Wirkungsquerschnitt der Na-D-Linie. § 4. Besprechung der Ergebnisse. § 5. Zusammenfassung.

§ 1. Ziel der Arbeit.

In früheren Arbeiten wurde darüber berichtet, daß bei Lichtanregung durch Alkaliionenstoß in He, Hg und H_2 außer den Bogen und Funkenlinien von He und Hg und den Funkenlinien der fünf Alkalien auch *starke Alkali-bogenlinien* auftreten. Dieses überraschende Ergebnis wurde als Umladung mit gleichzeitiger Anregung erklärt. Dieser Prozeß hat eine größere Resonanzverstimmung als die Umladung ohne Anregung und ist deshalb viel unwahrscheinlicher. Von F. Wolf wurde gezeigt, daß die Umladung von Alkaliionen in He einen WQ. von höchstens einigen $0,1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ hat. Die bei der Umladung entstehenden Bogenlinien waren aber sehr stark, was nicht zu dem kleinen Umladungs-WQ. zu passen schien. Die absolute Ausbeute der Li I-Linien zu bestimmen, war nicht möglich, da keine Lichtquelle bekannter Emission vorhanden war. Bei der Na-D-Linie $\lambda = 5890/96 \text{ Å}$ bestand aber die Möglichkeit, sie mit der He I $\lambda = 5876 \text{ Å}$ zu vergleichen. Von Thieme ist die absolute Ausbeute der $\lambda = 5876$ für Elektronenstoß gemessen worden. In dem engen Intervall von $\lambda = 5896$ bis 5876 konnte die relative Farbempfindlichkeit der photographischen Platte als konstant angenommen werden. Falls die Deutung der Bogenlinien als Umladungsleuchten richtig war, mußte der Umladungs-WQ. mit Lichtanregung kleiner als der gesamte Umladungs-WQ. sein. *Es war das Ziel dieser Arbeit, den WQ. für Entstehung der Na-D-Linie bei Na-Ionenstoß in He zu messen.*

§ 2. Ionenquelle und Versuchsanordnung.

Wie in früheren Arbeiten war die Ionenquelle ein Gemisch aus $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Für die Elektronenstoßversuche wurde sie durch einen Wolframfaden ersetzt. Die Versuchsanordnung ist früher ausführlich beschrieben worden. Es war mit ihr möglich, Na^+ -Strahlen von 0 bis 20 kV zu erzeugen.

§ 3. Methodisches und Ergebnisse.

Zu den Aufnahmen wurde ein Steinheil-Spektrograph mit einem Prisma und dem neuen reflexfreien Objektiv (1 : 3) verwandt. Als Plattenmaterial bewährte sich der neue Perutz-Pervola-Film. Der Spektrographenspalt wurde so weit gewählt, daß sich die beiden Komponenten der Na-D-Linie

überdeckten, während sie von der He I-Linie noch getrennt waren. Alle Angaben über die Intensität der Na-D-Linie beziehen sich auf die Summe der beiden Komponenten.

a) Die Strom- und Druckabhängigkeit der Na-D-Linie wurde in der üblichen Weise bei 10 kV bestimmt. Fig. 1 zeigt das Ergebnis. Die Strom-

proportionalität ist streng erfüllt. Die Abweichung der Druckkurve von der Geraden liegt innerhalb der Fehlergrenze.

b) Die Anregungsfunktion der Na-D-Linie enthält Fig. 2. Die Kurve ist das Mittel aus zwei (zum Teil drei) sehr gut übereinstimmenden Messungen. Das Maximum liegt bei 6 kV, das Minimum bei 10,5 kV. Der Wiederanstieg bei 10 bis 20 kV ist sicher reell. Oberhalb 20 kV könnte man ein zweites Maximum vermuten.

Messungen des Intensitätsverhältnisses der beiden Na-D-Komponenten ergaben sehr genau den Wert 1 : 2, und zwar bei den drei Spannungen 7000, 10000, 15000 Volt. Daraus folgt, daß beide Na-D-Komponenten die Anregungsfunktion der Fig. 2 haben. Die gemessene Kurve ist also nicht, wie man vermuten könnte, die Summe von zwei für die beiden Na-D-Komponenten verschiedenen Anregungsfunktionen (siehe die punktierte Linie der Fig. 2). Das Verhältnis 1 : 2 der Na-D-Komponenten entspricht der Erwartung, denn die statistischen Gewichte der Ausgangsterme der Na-D-Linien verhalten sich wie 2 : 4 ($j = \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{2}$).

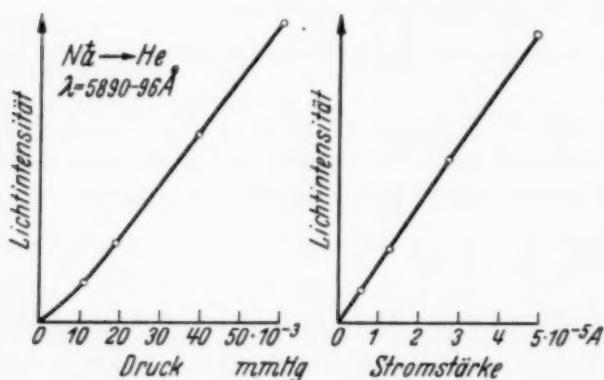


Fig. 1. Druck- und Stromabhängigkeit der Na-D-Linie $\lambda = 5890/96$ bei Anregung durch $\text{Na}^+ - \text{He}$.

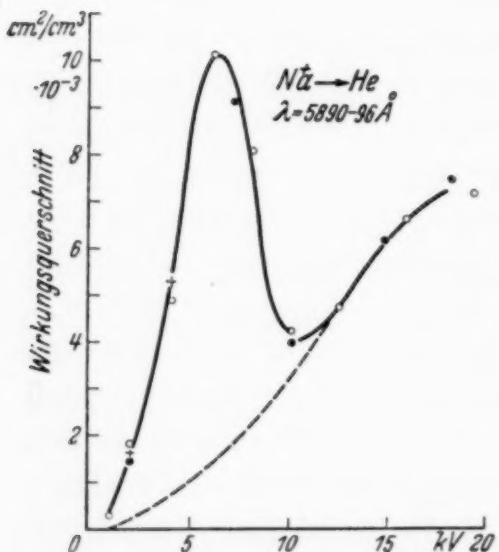


Fig. 2. Wirkungsquerschnitt = f (Energie) der Na-D-Linie $\lambda = 5890/96$ bei Anregung durch $\text{Na}^+ - \text{He}$.

e) Die Bestimmung des WQ. für Anregung der Na-D-Linie erfolgte durch Anschluß an die Messungen über Elektronenstoß in He von Thieme. Nach letzterer Arbeit beträgt die absolute Ausbeute der He I $\lambda = 5876 \text{ Å}$ bei 400 e-Volt $0,12 \cdot 10^{-3}$, d. h. jeder 10000. Stoß führt zu einer Emission der gelben He I $\lambda = 5876$. Der WQ. von He gegenüber Elektronen ist bis 100 e-Volt gemessen worden und beträgt bei 100 e-Volt rund $2,5 \text{ cm}^{-1}$. Um einen Wert für 400 e-Volt zu erhalten, wurde angenommen, daß sich der WQ. oberhalb 100 e-Volt mit $1/e$ -Volt ändert. Er würde dann bei 400 e-Volt $0,625 \text{ cm}^{-1}$ betragen. Der Teil-WQ. für Anregung der gelben He I $\lambda = 5876$ wäre dann $0,625 \cdot 0,12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Der oben erwähnte Vergleich wurde nun folgendermaßen durchgeführt: Wenn bei gleichem Ionenstrom und He-Druck und gleicher Belichtungszeit beim Elektronen- und beim Na^+ -Stoß die photographische Platte für Na-D $\lambda = 5890/96$ bzw. He I $\lambda = 5876$ gleiche Schwärzung gezeigt hätte, so wären die beiden Teil-WQ. gleich gewesen. Ein quantitativer Vergleich der Aufnahmen bei Elektronenstoß und bei Na^+ -He zeigte, daß bei sonst gleichen Bedingungen die Na-D-Linie 56 mal stärker war als die He I $\lambda = 5876$. Der Teil-WQ. für Na^+ -He ist also 56 mal größer als der oben für Elektronenstoß ausgerechnete und beträgt

$$56 \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{cm}^3 \text{ bei } 10000 \text{ e-Volt.}$$

Die Werte bei den anderen Spannungen ergeben sich aus der Anregungsfunktion. Der Fehler dieser WQ.-Bestimmung ist natürlich groß. 1. Die Extrapolation der gemessenen WQ. von 100 auf 400 e-Volt ist unsicher. 2. Die Vergleichsaufnahmen konnten aus technischen Gründen nicht auf eine Platte gemacht werden, weil nach den Na^+ -He-Aufnahmen die Apparatur geöffnet und ein Wo-Faden eingesetzt werden mußte. In beiden Fällen wurden aber mehrere Aufnahmen gemacht. Die gegenseitige Justierung von Versuchsanordnung und Spektrograph blieb dabei erhalten. Zu diesen Fehlern kommt dann die Unsicherheit der Angaben von Thieme. Ins-

Tabelle 1.

Stoßendes Alkaliion	Gestoßenes Atom		
	He	Hg	H_2
Li^+	stark	stark	stark
Na^+	stark	stark	stark
K^+	—	—	—
Rb^+	—	—	schwach
Cs^+	—	schwach	stark

gesamt könnte der Fehler 50% betragen. Für die Schlüsse, die aus dem Ergebnis gezogen werden sollen, ist das völlig ausreichend. Soweit noch nicht vorhanden, wurden für alle Fälle: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ — He , Hg , H_2 bei 6 bis 15 kV Aufnahmen gemacht und ausgemessen. Die Intensität der Alkalibogenlinien relativ zu den Funkenlinien wurde abgeschätzt und das Ergebnis in Tabelle 1 eingetragen.

§ 4. Besprechung der Ergebnisse.

Da die Intensität der Na-D-Linie mit dem Druck und Strom linear zunimmt, kann sie nur durch Umladung mit *gleichzeitiger* Anregung des entstehenden Na-Atoms zustande kommen. Alle anderen Prozesse liefern eine quadratische Strom- bzw. Druckabhängigkeit. Von F. Wolf¹⁾ ist der Umladungsquerschnitt bei den verschiedensten „Resonanzverstimmungen“ gemessen worden. Speziell für Na^+ -He liegt keine Messung vor. Für Fälle mit gleich großer Energieresonanz wie bei Na^+ -He hat Wolf $0,1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ gefunden. Da sich bei allen Umladungsmessungen bei ähnlicher Resonanzverstimmung immer fast gleiche Umladungs-WQ. ergeben haben, wird der Umladungs-WQ. für Na^+ -He von der Größenordnung $0,1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ sein. Die Resonanzverstimmung für Umladung *ohne* Anregung ist bei Na^+ -He $= 24,5 - 5,1 = 19,4 \text{ e-Volt}$; für eine Umladung mit Anregung der Na-D-Linie würde die Resonanzverstimmung schlechter sein, und zwar $= 24,5 - 2,1 = 22,4 \text{ e-Volt}$. Ein solcher Prozeß müßte nach allem was wir über Umladungen wissen, viel seltener sein als Umladung ohne Anregung. Hier wurde für Umladung von Na^+ in He mit Anregung der Na-D-Linie bei 1000 e-Volt ein Teil-WQ. von $0,215 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen, also sicher kleiner als der gesamte Umladungs-WQ. bei 1000 e-Volt. Wenn wir für den Umladungs-WQ. bei 1000 e-Volt $0,1 \text{ cm}^{-1}$ annehmen, so wäre der Teil-WQ. mit Anregung rund 500 mal kleiner. *Die Deutung der Alkalibogenlinien ist damit gesichert.*

Sehr auffällig ist das erste Maximum der Na-D-Anregungsfunktion. Es ist einem langsamen Anstieg überlagert, was die punktierte Linie andeuten soll. Bei Li^+ -He stiegen die Li-Bogenlinien bis 10 kV stetig an. Tabelle 1 zeigt, daß sich die Intensität der Bogenlinien stetig ändert. Warum sie in einigen Fällen auftreten und in anderen nicht, ist vorerst unklar.

¹⁾ Ich danke Herrn Prof. Wolf für die briefliche Mitteilung seiner unveröffentlichten Versuche.

§ 5. Zusammenfassung.

Die beim Na^+ -Stoß auf He emittierte Na-D-Linie $\lambda = 5890/96$ wird als Umladungsleuchten gedeutet (§ 4). Ihre Intensität ist dem Druck und Strom proportional und ihr Wirkungsquerschnitt ist viel kleiner als der gesamte Umladungsquerschnitt, wie man es wegen der beim Umladungsleuchten größeren Resonanzverstimmung erwarten muß. Es wird eine Übersicht der beim Alkaliionenstoß gegen He, Hg und H_2 auftretenden Alkalibogenlinien gegeben.

Wir danken Herrn Prof. Rau für die Bereitstellung der Institutsmittel und sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Über die Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes. III.

Von S. Mrozowski in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Mai 1937.)

Es werden einige in einer früheren Arbeit angegebenen Termzuordnungen und der Verlauf zweier Potentialkurven $B^30_u^-$ und B^31_u für das zweiatomige Quecksilbermolekül korrigiert. Die mit diesen Veränderungen des Potentialkurvenschemas verbundenen Abänderungen der Deutung des Bandenspektrums des Quecksilbermoleküls und des Mechanismus der Fluoreszenzerscheinungen werden besprochen.

Vor kurzem wurde vom Verfasser im Rahmen einer Arbeit, die die Aufklärung der allgemeinen Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes zum Ziel hatte¹⁾, ein vervollständigtes Potentialkurvenschema des zweiatomigen Quecksilbermoleküls angegeben, in dem den Potentialkurven verschiedene Quantenzahlen zugeordnet wurden (II, § 1). Die Zuordnung erfolgte auf Grund der Bemerkung, daß für mittlere und große Kernabstände die Kopplungsverhältnisse dem Fall c entsprechen. Da die Termordnung im Quecksilbermolekül dieselbe wie im Quecksilberatom, also normal, sein muß, wurden Quantenzahlen in entsprechender Reihenfolge den Termen zugeschrieben. Dabei wurde aber nicht berücksichtigt, daß bei Annäherung zweier Hg-Atome die Aufspaltung der Terme keinen magnetischen Ursprung hat, sondern von der Wechselwirkung des Elektrons mit dem axialsymmetrischen elektrischen Feld des Moleküls herrührt. Es müssen daher die beiden Termbezeichnungen für die Potentialkurven $A^30_u^+$ und A^31_u umgetauscht werden. Daß dies erst die richtige Termordnung ergibt, ist z. B. aus der Fig. 10 des Artikels von Mulliken²⁾ ersichtlich; diese Zeichnung ist nicht nur für kleine Kernabstände, d. h. für den Übergang vom vereinigten Atom zum wahren Molekül gültig, sondern auch umgekehrt für den Übergang von getrennten Atomen zum Molekül, wenn nur das eine Atom sich im 1S_0 -Zustand befindet.

Die fehlerhafte Zuordnung wurde vom Verfasser erhalten auf Grund einer nicht korrekten Deutung³⁾ der Resultate der Arbeit von Pringsheim und Saltmarsh⁴⁾. Es wurde angenommen, daß durch Absorption in der unmittelbaren Umgebung der Resonanzlinie 2537 Å hauptsächlich die

¹⁾ S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **87**, 340, 1934 (I); **104**, 228, 1937 (II). — ²⁾ R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. **2**, 60, 1930. — ³⁾ S. Mrozowski, Acta Phys. Pol. **5**, 85, 1936. — ⁴⁾ P. Pringsheim u. O. D. Saltmarsh, Proc. Roy. Soc. London (A) **154**, 90, 1936.

Fluoreszenz der schwach gebundenen Moleküle erregt wird, und da der Polarisationsgrad von Pringsheim und Saltmarsh größer als 14% gefunden wurde, so wurde geschlossen, daß dem Zustand von schwacher Bindung die Quantenzahl $\Omega = 1$ zuzuschreiben ist. Diese Schlußweise würde richtig sein, wenn Wellenlängen in der Nähe der Kante der Bande 2540 Å absorbiert würden; dagegen werden durch Absorption in der Nähe der Resonanzlinie Hg₂-Moleküle zu beiden Zuständen (von schwacher und starker Bindung) gehoben, indem die Wahrscheinlichkeiten der Anregung im Verhältnis der statistischen Gewichte der beiden Niveaus $\Omega = 1$ und 0 sind (2 : 1). Ohne Einwirkung der Stöße würde der Polarisationsgrad der Fluoreszenz einem Mittelwert für die beiden möglichen Übergänge gleich sein ($\frac{2 \cdot 32 + 14}{3} = 26\%$); die wegen der niedrigen Dampfdichte recht

seltenen Stöße erniedrigen diesen Zahlenwert zu dem von Pringsheim und Saltmarsh tatsächlich beobachteten Zahlenwert von 22%. Es ist daraus ersichtlich, daß es keine Notwendigkeit gibt, dem schwach gebundenen Molekülzustand, der aus einem normalen und einem angeregten 6³P₁-Hg-Atom entsteht, die Quantenzahl $\Omega = 1$ zuzuordnen und man kann also durch Umtauschen der Quantenzahlen Übereinstimmung mit den Be trachtungen von Mulliken erzielen. Wenn man die entsprechende Änderung in dem in II, § 1 besprochenen Potentialkurvenschema berücksichtigt, müssen auch andere damit zusammenhängende Veränderungen eingeführt werden. Der Teil des Potentialkurvenschemas der durch das Vertauschen der Quantenzahlen Änderungen erfährt, ist in Fig. 1 wieder gegeben, wobei der Maßstab demjenigen in II, Fig. 1 genau gleich gewählt wurde, so daß man den entsprechenden Teil des früher veröffentlichten Potentialkurvenschemas direkt durch die Fig. 1 ersetzen kann. Wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, wurde die Zuordnung der Quantenzahlen bei starker Annäherung der Kerne (Fall a) derart verändert, daß sie jetzt mit der theoretisch zu erwartenden Zuordnung genau übereinstimmt.

In II, § 1 wurde darauf hingewiesen, daß die Bande 4850 Å ($A^30_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) wegen der mit der einsetzenden Umwandlung in den Fall a zusammenhängenden Aufhebung des Strahlungsverbots in Emission auftritt. Dieser Schluß ist auch nach Veränderung der Zuordnung berechtigt, weil im Fall eines Überganges $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ ganz ähnlich wie im Fall des Überganges $^3\Pi_{o,u} \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ der Q-Zweig erlaubt ist¹⁾. Die neue Zuordnung

¹⁾ Vgl. R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. 3, 89, 1931; siehe Anm. 69 auf S. 102 und 118.

wird auch durch die Unbeeinflußbarkeit der Intensität der Bande 4850 Å durch ein kräftiges Magnetfeld bewiesen. Wenn es richtig wäre, daß aus den beiden Potentialkurven von starker Bindung, die aus den Atomtermen 6^3P_1 und 6^3P_0 entstehen, bei Annäherung der Kerne ein Term $^3\Pi_{ou}$ entsteht, dann müßte beim Einschalten eines Magnetfeldes die Intensität der Bande 4850 Å auf Kosten der Intensität der Bande 3350 Å einen Zuwachs erfahren, weil die Wahrscheinlichkeit des Überganges von der oberen nach der unteren Potentialkurve im Magnetfeld vergrößert

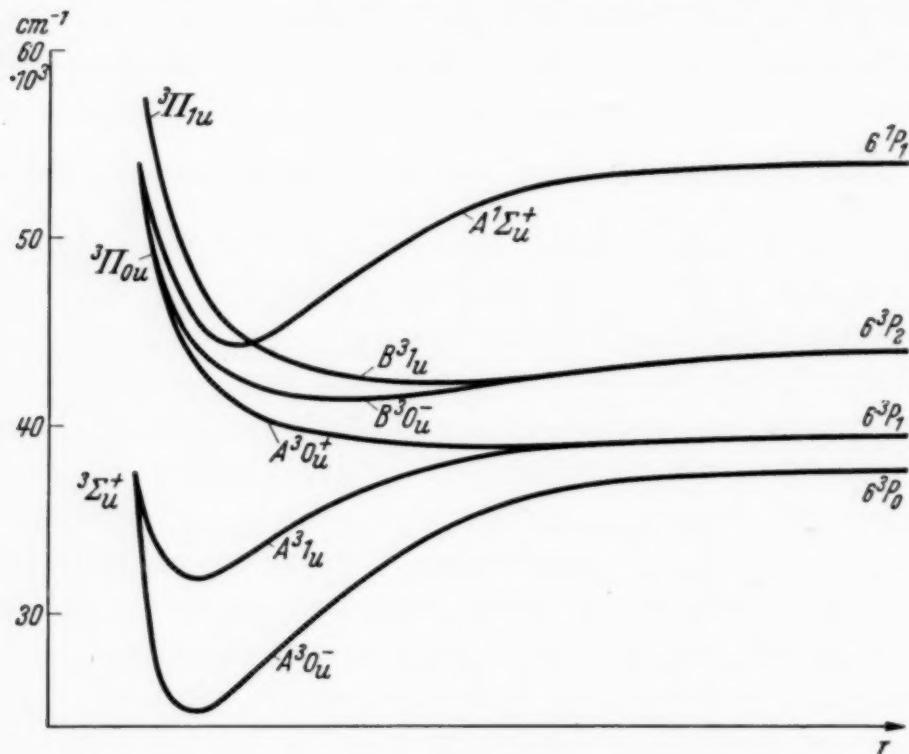


Fig. 1.

wird, und zwar aus demselben Grunde, aus welchem in den sichtbaren Jodbanden Prädissoziation eintritt¹⁾. Im Zusammenhang mit Versuchen über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes, über die an anderer Stelle in nächster Zeit berichtet wird, wurde versucht, den nach dem Schema II, Fig. 1 zu erwartenden, aber von anderen Beobachtern bisher nicht gefundenen²⁾ Einfluß des Magnetfeldes auf der Intensität der Bande 4850 Å festzustellen. Es wurde die Fluoreszenz bei Erregung mit einem Al-Funken bei möglichst kleinen Dampfdrucken und Temperaturen beobachtet, da zu erwarten war, daß ein eventueller Einfluß bei kleiner Stoßzahl am stärksten auftreten wird. Die Versuche sind

¹⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **40**, 544, 1932. — ²⁾ H. Niewodniczański, ZS. f. Phys. **55**, 676, 1929.

negativ ausgefallen, d. h. es hat sich ergeben, daß die Intensität der sichtbaren Fluoreszenz von der Magnetfeldstärke gänzlich unabhängig ist. Da nach Van Vleck (l. c.) eine magnetische Prädissoziation nur im Falle der Überkreuzung zweier Potentialkurven vom Typus 0^+ und 0^- auftreten soll, so weist das negative Ergebnis der Versuche darauf hin, daß die Zuordnung in II, Fig. 1 nicht korrekt ist.

Nach der neuen Zuordnung muß aus den $A^30_u^+$ und $B^30_u^-$ -Termen bei Annäherung der Kerne der Term $^3\Pi_{o,u}$ entstehen; die Potentialkurven müssen also zusammenlaufen, und die Kurve $B^30_u^-$ kann kein tiefes Minimum haben. Die früher angegebene Deutung der Bande 2650 Å ist zu verwerfen und es entsteht die Frage, wie diese Bande gedeutet werden soll, da sie im Termschema keineswegs als eine unabhängige Bande eingeordnet werden kann. Aus einer genauen Betrachtung der in der Literatur sehr spärlichen Angaben über die Bande 2650 Å geht deutlich hervor, daß dieser Bande keine Unabhängigkeit zugeschrieben werden muß. Diese Bande stellt wahrscheinlich einen Buckel auf der kurzweligen Seite der Bande 3350 Å im Bereich der „core“ und „wing“-Banden dar, der dadurch entsteht, daß die bei Stößen mit metastabilen 6^3P_0 -Atomen zu hohen Schwingungsniveaus des A^31_u -Zustandes angeregten Moleküle die Energie ausspielen, bevor sie durch Stöße nach niedrigeren Niveaus hinabgeführt werden. Es ist klar, daß die Bande 2650 Å nur bei kleinen Dampfdrucken erscheinen kann und seine Intensität die gleiche Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen wie die Konzentration der metastabilen Atome aufweisen muß, was tatsächlich beobachtet wird¹⁾. Der Schluß, daß die Bande 2650 Å unpolarisiert sein soll²⁾, bleibt bei der neuen Deutung erhalten.

Die neue Auffassung der Bande 2650 Å wird durch die Tatsache gestützt, daß bei Anregung der Fluoreszenz mit der Linie 2537 Å die Bande sehr stark hervortritt; nach der Deutung II, § 1 müßte sie durch Stöße bei Zusammenwirkung der kinetischen mit der Anregungsenergie entstehen, dagegen ist bekannt, daß durch Überhitzen des Dampfes die Bande vernichtet wird. Übrigens ist die hier entwickelte Auffassung gar nicht neu; sie wurde vor langer Zeit vom Verfasser klar ausgesprochen³⁾, nur mit dem Unterschied, daß damals die „core“- und „wing“-Banden dem aus dem 6^3P_0 -Atom entstandenen Molekülzustand zugeschrieben wurden.

¹⁾ Siehe z. B. W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 529, 1933; besonders S. 548.

— ²⁾ S. Mrozowski, Acta Phys. Pol. **5**, 85, 1936. — ³⁾ S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928. Siehe besonders die Betrachtungen auf S. 681, die fast ohne Veränderungen zu übernehmen sind.

Was die Bande $B^30_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ betrifft, so kann sie deshalb weder in Absorption, noch in Emission nicht auftreten, weil das Minimum der Potentialkurve $B^30_u^-$ sich bei so großen Kernabständen befindet, daß die Kopplungsverhältnisse noch genau dem Fall c entsprechen und der Übergang verboten ist.

Die in Fig. 1 dargestellte Zuordnung ist auch aus dem Grunde der früheren viel überlegener, weil kompliziert. Überschneidungen der Potentialkurven beim Übergang zum Fall a vermieden werden. Bei den kleinsten in Fig. 1 berücksichtigten Kernabständen wird schon Fall a völlig realisiert ($^3\Pi_{ou}$ oberhalb des Terms $A^1\Sigma_u^+$). Die zweite Überschneidungsstelle der Kurve B^31_u mit der Kurve $A^1\Sigma_u^+$ bei kleinen Kernabständen ist nicht nötig, weil die schwach schwingenden Moleküle B^31_u von den $A^1\Sigma_u^+$ -Zuständen durch den Prädissoziationsprozeß auf dem Umweg über die Potentialkurve $^3\Pi_{ou}$ ($B^30_u^-$) gebildet werden. Deshalb muß auch die Bande 2345 Å die gleiche Abhängigkeit der Intensität von der erregenden Wellenlänge, wie die Bande 2540 Å, aufweisen, ohne daß es nötig wäre, die etwas gezwungen erscheinende gleichzeitige Überschneidung dreier Potentialkurven ($A^1\Sigma_u^+$, B^31_u und A^31_u in II) einzuführen.

Um dem Leser die Einführung entsprechender Korrekturen in der Arbeit II zu erleichtern, werden unten die Abänderungen zusammengestellt, die in II berücksichtigt werden müssen:

- S. 231, Zeile 12 $B^30_u^-$ streichen.
 - S. 231, Zeile 24—27 den ganzen Satz in Klammern streichen.
 - S. 231, Zeile 24 statt $^3\Pi_{ou}$ soll $^3\Sigma_u^+$ sein.
 - S. 232, Zeile 24—27 den ganzen Satz streichen.
 - S. 233, Zeile 10 statt $^3\Pi_{ou}$ soll $^3\Sigma_u^+$ sein.
 - S. 233, Zeile 21—36 alle Sätze streichen.
 - S. 243, Zeile 30 statt „beiden 31 -Kurven“ soll „ $^3\Pi_{ou}$ -Kurve“ sein.
 - S. 244, Zeile 22—29 alle Sätze streichen.
 - S. 244, Zeile 30 „zweiten“ streichen.
- In der ganzen Arbeit muß A^31_u statt $A^30_u^+$ und $A^30_u^+$ statt A^31_u stehen.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Joseph-Pilsudski-Universität.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Versuche über künstliche Radioaktivität mit niedrigen Spannungen.

Von **Ernst Bertl, Franz Obořil und Kurt Sitte¹⁾.**

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1937.)

Es gelingt bereits mit Spannungen von 25 kV, durch Beschiebung einer dünnen Berylliumschicht mit einem Deuteronenkanalstrahl genügend Neutronen auszulösen, um die künstliche Radioaktivität von Silber und Rhodium untersuchen zu können. Eine Reihe von Kontrollversuchen soll beweisen, daß es sich tatsächlich um eine Reaktion Deuteron-Beryllium handelt. Die Diskussion der Ergebnisse legt den Schluß nahe, daß zumindest beträchtliche Teile der wirksamen Neutronen in den vorliegenden Experimenten bereits mit ganz geringen Energien ausgelöst werden.

I. Problemstellung und Diskussion der Ergebnisse (von K. Sitte). Seit den Pionierexperimenten von Cockcroft und Walton²⁾, die als erste erzwungene Kernreaktionen mit relativ langsamen Partikeln untersuchten, wurde vielfach versucht, die untere Grenze der Spannungen festzustellen, bei welchen Kernprozesse eben noch nachgewiesen werden können. Die kleinsten Beschleunigungsspannungen dürften wohl Rausch v. Traubenberg, Eckardt und Gebauer³⁾ benutzt haben, die für den Prozeß $^7\text{Li} + ^1\text{H} \rightarrow ^4\text{He} + ^4\text{He}$ mit 29 kV auskamen. Jedoch kam allen diesen Versuchen, auch den ersten Messungen dieser Art an Kernumwandlungen, bei denen der Restkern radioaktiv ist, ein ausschließlich theoretisches Interesse zu. Das Ziel der Untersuchungen konnte nur sein, die Anregungsfunktion bis zu möglichst kleinen Spannungen zu verfolgen und ihre Übereinstimmung mit der Theorie zu prüfen. Das ist, abgesehen von der naturgemäß sehr kleinen Ausbeute, vor allem auch in der geringen Auswahl der zur Verfügung stehenden Umwandlungsprozesse begründet: es ist klar, daß man ausschließlich mit den leichtesten Kernen arbeiten kann, da die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses mit wachsendem Z bei gleicher Energie der einfallenden Partikel rasch abnimmt. Aus diesem Grunde wurde auch in der letzten Zeit besonders häufig die Reaktion $^1\text{H} + ^2\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + ^1\text{n}$ bei kleinen Spannungen geprüft⁴⁾ und es wurden hier auch beträchtliche Ausbeuten erzielt.

¹⁾ Vgl. auch die vorläufigen Mitteilungen: E. Bertl, R. Fürth, F. Obořil und K. Sitte, Nature **139**, 716, 964, 1937. — ²⁾ J. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 229, 1932. — ³⁾ H. Rausch v. Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, Naturwiss. **21**, 26, 1933. — ⁴⁾ Z. B. H. Kallmann u. E. Kuhn, Naturwiss. **25**, 231, 1937.

Eine Möglichkeit, der oben erwähnten Schwierigkeit der geringen Auswahl von Prozessen zu entgehen, liegt in der Verwendung von Reaktionen, bei denen das vom bestrahlten Kern emittierte Partikel ein Neutron ist, wie eben bei dem erwähnten Deuteron-Deuteronprozeß. Man kann dann diese Neutronen dazu benutzen, um andere Elemente umzuwandeln, und das ist bekanntlich bei nahezu allen Kernen möglich. Diese Technik wurde ja auch schon vielfach angewendet, allerdings nur mit sehr hohen Spannungen, um eine große Neutronenausbeute zu erzielen, denn natürlich bedeutet die Zwischenschaltung eines neuen Prozesses eine ganz wesentliche Herabsetzung der Ausbeuten an radioaktiven Atomen. Dafür kommt aber bei der Verwendung von kleinen Spannungen ein anderer Umstand zu Hilfe: die Tatsache, daß langsamere Neutronen, wie wir sie bei langsameren Primärpartikeln zu erwarten haben, für fast alle Reaktionen größere Wirkungsquerschnitte haben als die raschen und daß daher kleine Spannungen relativ günstiger sein werden als hohe. Gelingt es speziell, einen Prozeß zu finden, bei dem die aus dem Kern emittierten Neutronen so langsam sind wie etwa die in Wasser abgebremsten, so kann man wieder praktisch alle ausnutzen und der Umweg über einen zweiten Prozeß bedeutet keine entscheidende Verringerung der Ausbeute mehr. Dies gilt wenigstens für alle die Reaktionen, die einen hohen „Verstärkungsfaktor“ haben — und das ist tatsächlich eine große Anzahl.

Die bedeutenden Vorteile, die in der Benutzung kleiner Spannungen liegen — die Möglichkeit, mit großen Stromstärken, also großen Primärpartikelzahlen, zu arbeiten, und die weitaus bequemere Experimentiertechnik vor allem —, lassen es gerechtfertigt erscheinen, diese Prozesse näher zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit sollte Aufschluß über die Anwendbarkeit und Aussichten des Arbeitens über künstliche Radioaktivität mit sehr kleinen Primärspannungen geben; auf die Erzielung besonders großer Stromstärken (und daher Ausbeuten) wurde vorerst kein Gewicht gelegt. Bevor wir auf die experimentellen Einzelheiten eingehen, sollen noch einige prinzipielle Fragen kurz erörtert werden.

Es erscheint naheliegend, die bereits erwähnte, besonders intensive Reaktion Deuteron-Deuteron heranzuziehen. Wir haben aber statt dessen einen anderen Prozeß gewählt, der zwei Vorteile hat: die einfachere Versuchstechnik und die große Wahrscheinlichkeit, langsame Neutronen zu erhalten. Es ist dies der Prozeß



Bonner und Brubaker¹⁾ geben an, daß sie mit Deuteronen bei einer Beschleunigungsspannung von $0,9 \cdot 10^6$ Volt vier Neutronengruppen von 4,25; 3,7; 2,1 und 0,8 Me-V gefunden haben. Da man sicher annehmen kann, daß ein Gutteil ihrer Deuteronen geringere Geschwindigkeiten als die maximale von $0,9 \cdot 10^6$ e-Volt hatten, kann man wohl auch sagen, daß die starke, langsame Neutronengruppe von 0,8 Me-V gerade eine Energie von nahezu gleichem Betrage wie die Primärstrahlenergie besitzt. Demnach werden wir mit unseren niedrigen Spannungen einen beträchtlichen Bruchteil sehr langsamer Neutronen erwarten können. Wir werden weiter unten sehen, daß tatsächlich eine Reihe von Beobachtungen stark für diese Annahme sprechen.

Döpel²⁾ glaubt zwar aus seinen Experimenten schließen zu müssen, daß alle an Beryllium beobachteten Neutronen auf eine Verseuchung mit Deuterium zurückzuführen sind, wie sie ja auch an anderen Materialien schon von Rutherford und Mitarbeitern gefunden wurde, doch scheint bei unseren Versuchen festzustehen, daß tatsächlich der Prozeß (1) vorliegt. Neben den Ergebnissen der Kontrollversuche, von denen weiter unten die Rede sein wird, kann man gerade die Befunde über die Geschwindigkeiten der Neutronen als ein Argument für die Reaktion (1) ansehen.

Leider genügen die erreichbaren Intensitäten nicht, um in der Wilsonkammer eine direkte Messung der Neutronengeschwindigkeiten zu erlauben. Man kann aber auf zwei indirekten Wegen zu einer Abschätzung ihrer Größenordnung kommen, d. h. man kann zumindest feststellen, ob sie um ein Beträchtliches von der der auslösenden Deuteronen verschieden ist oder nicht.

Der erste Weg beruht auf der Tatsache, daß die beiden aktiven Komponenten von Silber, deren Halbwertszeiten mit etwa 22 sec und 2,3 min angegeben werden, nicht in gleicher Weise durch das Abbremsen der Neutronen beeinflußt werden. Zwar schwanken die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Verstärkungsfaktoren beträchtlich, doch wurde allgemein festgestellt, daß der Wirkungsquerschnitt für den Prozeß, der zu der kurzelbigeren Komponente führt, mit abnehmender Neutronengeschwindigkeit in wesentlich stärkerem Maße wächst als der für den zweiten³⁾). Ist daher die Geschwindigkeit der Neutronen von der Größenordnung der Geschwindigkeit der primären Deuteronen, so muß man erwarten, daß eine Änderung der Beschleunigungsspannung der Kanalstrahlen selbst in dem

¹⁾ J. W. Bonner u. W. M. Brubaker, Phys. Rev. (2) **50**, 308, 1936. —

²⁾ R. Döpel, ZS. f. Phys. **104**, 666, 1937. — ³⁾ Z. B. K. Diebner u. E. Grassmann, Phys. ZS. **37**, 359, 1936 (zusammenfassender Bericht).

kleinen Bereich, innerhalb dessen man bei Arbeiten mit niedrigen Spannungen variieren kann, zu einer Änderung der relativen Intensitäten der beiden Komponenten führt. Umgekehrt wird gelten: wenn das Intensitätsverhältnis bei Spannungsvariation unverändert bleibt, so bedeutet das, daß die Geschwindigkeitsänderung der Neutronen, wie sie durch die Änderung der Deuteronengeschwindigkeit erzeugt wurde, klein ist gegen die Neutronengeschwindigkeit.

Eine andere Möglichkeit liegt in der Diskussion der Anregungsfunktion der künstlich radioaktiven Substanzen. Man kann sicher sein, daß die Wirkungsquerschnitte für den Primärprozeß (1) nach der Gamowschen Theorie berechnet werden können. Die Anregungskurven der künstlich radioaktiven Stoffe hingegen, die von den Neutronen sekundär ausgelöst wurden, werden sich dann und nur dann mit einer Gamow-Funktion vergleichen lassen, wenn der Wirkungsquerschnitt für den Neutronenprozeß innerhalb des betrachteten Energiebereiches praktisch konstant bleibt — also wieder nur, wenn die Neutronenenergien groß sind gegen die vorgenommenen Energievariationen.

Um auf die Ergebnisse der Untersuchungen über diese Punkte eingehen zu können, sei es uns gestattet, noch vor der Besprechung der Apparatur und der Meßmethode die Resultate der Messungen mitzuteilen und zu diskutieren. Für unsere vorläufigen Experimente wurden natürlich zwei der stärksten künstlichen Radioelemente, Silber und Rhodium, ausgewählt. Silber wurde bei drei verschiedenen Spannungen: 35, 25 und 15 kV, untersucht, Rhodium nur bei der mittleren Spannung.

Zur Auswertung der Versuche sei folgendes bemerkt: beide untersuchten Stoffe zerfallen mit zwei Halbwertszeiten. Wir schreiben die Gesamtzahl N der zur Zeit t vorhandenen instabilen Atome in der Form

$$N = N_0^1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + N_0^2 \cdot e^{-\lambda_2 t}. \quad (2)$$

Bezeichnen wir noch mit $N_0 = N_0^1 + N_0^2$ die Gesamtzahl der zu Versuchsbeginn vorhandenen instabilen Atome, können wir (2) auch durch

$$f(t) = N/N_0 = C_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + C_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad (3)$$

ersetzen, worin $C_1 = N_0^1/N_0$ und $C_2 = N_0^2/N_0$ bedeuten, also das Verhältnis dieser Konstanten $C_1/C_2 = N_0^1/N_0^2$ direkt das Häufigkeitsverhältnis der beiden aktiven Komponenten angibt. Die gemessenen Abklingungskurven wurden daher zu Ausdrücken der Gestalt (3) umgeformt, da diese Darstellung die für unsere Zwecke geeignetste ist.

Aus 150 Meßreihen mit 35 kV Röhrenspannung an Silber, die eine Gesamtausbeute von $N_0 = 3930$ lieferten, wurden zunächst die Halbwerts-

zeiten für Ag überprüft und das Verhältnis der Konstanten ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 1. — Die entsprechenden Zahlen für die Halbwertszeiten und die Konstante C_2 waren: $T_1 = (24 \pm 5)$ sec, $T_2 = (110 \pm 12)$ sec und $C_2 = 0,63 \pm 0,06^1$). Die Halbwertszeiten stimmen nicht schlecht mit den von anderen Autoren angegebenen überein.

Die aus 100 Meßreihen gewonnene Zerfallskurve mit 25 kV Röhrenspannung, bei der sich $N_0 = 950$ ergab, wurde nun mit den Zerfallskonstanten der 35 kV-Serien approximiert und die beste Übereinstimmung mit $C_2 = 0,54 \pm 0,07$ gefunden. Entscheidend für die Feststellung eines regelmäßigen Gangs wäre also die dritte Meßreihe bei 15 kV geworden. Leider genügte in diesem Falle die Stromstärke der Röhre nicht, um in 150 Reihen einen Effekt zu erzeugen, der die Größenordnung der statistischen Fehler übersteigen würde. Es kann also aus den Beobachtungen der Konstanten noch kein Schluß gezogen werden; der Wert für 25 kV fällt zwar kleiner aus als der für 35 kV, wie es wegen des größeren Verstärkungsfaktors der kurzlebigen Komponente für langsame Neutronen zu erwarten wäre, doch decken sich die Werte noch innerhalb ihrer Fehlergrenzen, so daß der Gang ebensogut durch einen Zufall vorgetäuscht sein kann.

Es bleibt also der zweite Weg, die Diskussion der Anregungskurve. — Die einzigen experimentell zugänglichen Werte sind die mittleren Anzahlen n_0 der in einer Meßreihe aktivierten Silberkerne. Diese enthalten aber implizite, wie oben erwähnt, noch zwei Wirkungsquerschnitte, den für den Prozeß (1) und den für die Neutronenzertrümmerung im Silber. Sicher ist aber, daß, wenn man nicht gerade eine Resonanzstelle im Be-Kern bei den benutzten kleinen Energien annehmen will, die Anregungsfunktion für (1) durch eine Gamow-Funktion dargestellt werden kann, wie man sie ja schon vielfach — allerdings bei höheren Spannungen — mit Erfolg benutzen konnte. Die Werte n_0 , die natürlich noch auf gleiche Anzahl der Primärpartikel reduziert, also durch die Stromstärke i des Deuteronen-

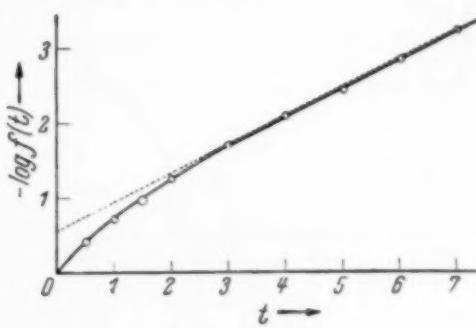


Fig. 1.

¹⁾ Da die Expositionszeiten bei den Silber-Meßreihen nur 5 Minuten betrug, mußten die aus Fig. 1 und der entsprechenden Kurve für 25 kV ermittelten Konstanten noch auf den Sättigungswert korrigiert werden. Dasselbe gilt für Rhodium, wo die Bestrahlungsdauer 10 Minuten war.

stromes dividiert werden müssen, gestatten demnach direkt einen Schluß auf den Wirkungsquerschnitt des zweiten Prozesses: trägt man die Zahlen n_0/i als Funktion der Energie der Primärpartikel auf und vergleicht sie mit einer etwa im höchsten Meßpunkt willkürlich zur Übereinstimmung gebrachten Gamow-Kurve für den Prozeß Deuteron-Beryllium, so muß die gemessene Anregungsfunktion mit der theoretischen übereinstimmen, wenn der Wirkungsquerschnitt für den zweiten Prozeß innerhalb des Energie-

intervalls der Neutronen als konstant angesehen werden kann. Sie muß oberhalb der Gamow-Kurve verlaufen, falls die Wirkungsquerschnitte infolge der kleinen Energieabnahme der Neutronen bereits beträchtlich zunehmen, und unterhalb der theoretischen Anregungsfunktion bleiben im umgekehrten Fall. Fig. 2 zeigt dieses Diagramm: die ausgezogene Kurve stellt die gemessene, die gestrichelte die theoretische Anregungsfunktion dar.

(Die Werte der Deuteronenstromstärke waren 7 bzw. 4 und 83 μA .) — Die experimentelle Anordnung machte es allerdings unmöglich, die Energie der Deuteronen durch magnetische Ablenkung zu bestimmen; daher erscheinen in der Figur die Energien mit den Beschleunigungsspannungen gleichgesetzt, was sicher nicht korrekt ist, doch würde eine Verschiebung

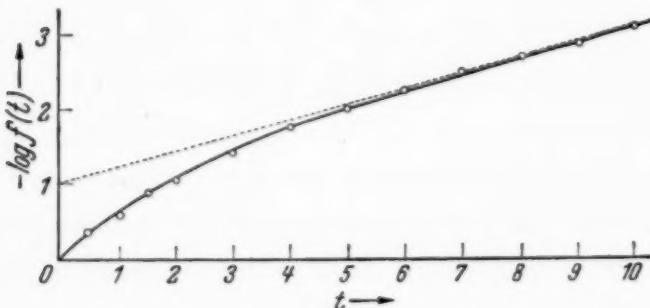


Fig. 2.

der experimentellen Anregungskurve zu kleineren Spannungen die Übereinstimmung mit der verschobenen Gamow-Kurve ja nur weiter verschlechtern. Es ist jedenfalls ganz klar ersichtlich, daß die experimentellen Ausbeuten sehr viel größer sind als die der Gamowschen Anregungsfunktion für den Deuteron-Berylliumprozeß entsprechenden, was eben als Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der Neutronenabsorption im Silber infolge der Geschwindigkeitsabnahme der Neutronen mit verringelter Röhrenspannung, oder als Resonanzeffekt des Primär- oder Sekundärprozesses gedeutet werden muß, der gerade zufällig bei etwa 20 kV liegen müßte. Die erste Deutung ist wohl die plausiblere.

Schließlich seien noch die Ergebnisse von 150 Meßreihen an Rhodium mitgeteilt. Fig. 3 stellt das zu Fig. 1 analoge $f(t)$ -Diagramm dar. Die Werte für die Halbwertszeiten und die Konstante C_2 waren: $T_1 = (43,5 \pm 3,5)$ sec, $T_2 = (3,36 \pm 0,24)$ min, $C_2 = 0,40 \pm 0,04$. Die Gesamtzahl N_0 der aktivierten Rhodiumatome betrug 2980, der Wert n_0/i also ungefähr 0,37. Das ist ungefähr das doppelte des für Silber gefundenen Wertes, was wieder den Zahlen entspricht, die von anderen Autoren für das Intensitätsverhältnis der Aktivitäten von Silber und Rhodium mit *langsamem* Neutronen angegeben werden¹⁾.

II. Apparatur und Meßmethode [von E. Bertl und F. Obořil²⁾]. Die Meßanordnung, eine einfache Kanalstrahlapparatur mit Nachströmung, ist in Fig. 4 schematisch dargestellt³⁾. Die Kanalstrahlröhre selbst hatte,

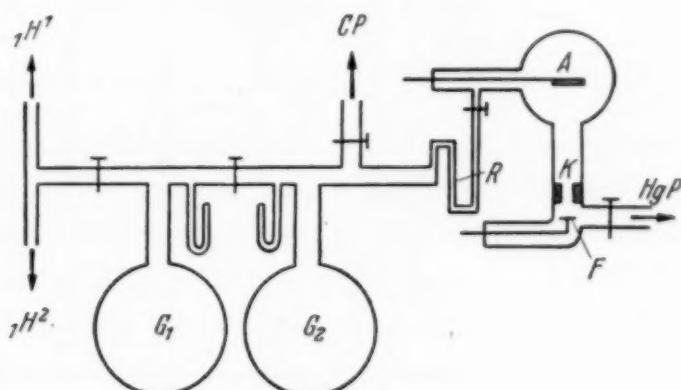


Fig. 4.

um die Erwärmung der Röhrenwände möglichst klein zu halten, Kugelform; für die Anode A erwies sich ein halbzylinderförmig gebogenes Molybdänblech als besonders zweckmäßig und die wassergekühlte Kathode K bestand aus einem Aluminiumzylinder mit einem inneren Durchmesser von 8 mm. Etwa 5 cm hinter der Kathode war eine Glimmerfolie F , durch einen Stahlstab gehalten, in den Gang der Kanalstrahlen eingeführt. Für die eigentlichen Versuche wurden Folien benutzt, auf die eine nicht allzu dünne Berylliumschicht aufgedampft worden war. Die Nachströmung geschah durch das Kapillarrohr R , aus den beiden Vorratsgefäßern G_1 und G_2 , die Phosphorpentoxyd zum Trocknen des Gases enthielten. Die beiden Ansatzrohre 1H und 2H führten zu einem gewöhnlichen Kippschen Apparat, der für die Arbeiten mit Protonen nötig war, und einem elektrolytischen

¹⁾ Z. B. R. Döpel, Phys. ZS. **37**, 96, 1936. — ²⁾ Auszug aus den wesentlichen Teilen der Prager Doktordissertation von E. Bertl und F. Obořil. — ³⁾ Für manigfachen Rat und Hilfe bei der Aufstellung der Apparatur sind wir Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Blüh zu größtem Dank verpflichtet.

Zersetzungssapparat für schweres Wasser, der im wesentlichen dem von Norling¹⁾ angegebenen nachgebildet war; die Ansatzstücke *CP* und *HgP* zu einer Cenco- und einer Quecksilberdiffusionspumpe.

Dicht unterhalb der Röhre war in einem etwa 6 cm starken Bleipanzer, der die Zahl der Blindstöße auf ein erträgliches Maß herabsetzen sollte, ein Zählrohr aus dem zu untersuchenden Material, Ag oder Rh, angebracht. Beide Zählrohre hatten eine Länge von etwa 5 und einen Durchmesser von etwa 2 cm; die Wandstärke betrug beim Silberzählrohr 0,5, beim Rhodiumrohr 0,1 mm und der eingezogene Draht war in beiden Fällen ein 0,2 mm starker Stahldraht. Bei einem Innendruck von 40 mm betrug

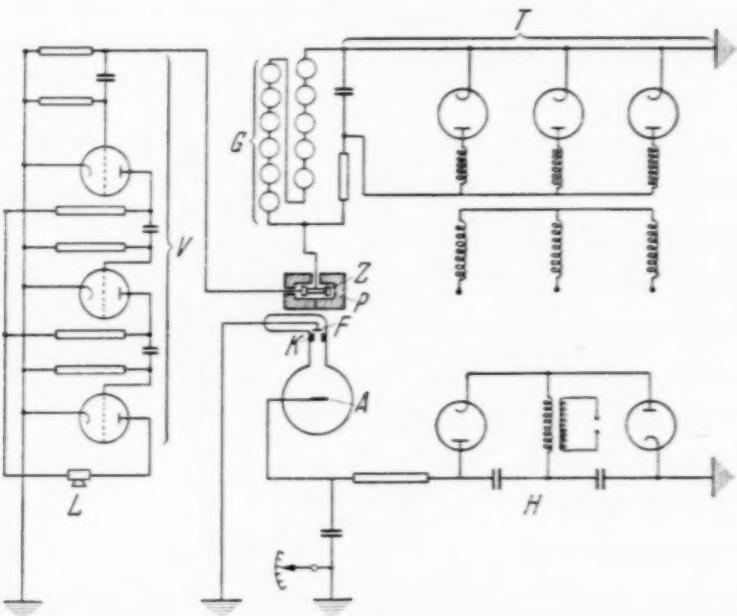


Fig. 5.

dann die Arbeitsspannung 1080 Volt. Sie wurde einem gewöhnlichen Dreiphasentransformator bzw. -gleichrichter entnommen und durch 11 hintereinander geschaltete einfache Osram-Glimmlampen für 120 Volt, aus denen der Vorschaltwiderstand entfernt worden war, stabilisiert. Der Nachweis der Impulse geschah über eine Verstärkeranlage durch einen Lautsprecher. — Die Anodenspannung für die Kanalstrahlröhre lieferte eine kleine Stabilivoltanlage, die Spannungen bis zu 40 kV abgibt. Eine Schaltskizze der gesamten elektrischen Anordnung zeigt Fig. 5.

Der Meßvorgang war nun der, daß zunächst bei abgeschaltetem Zählrohr der Kanalstrahl bei den Messungen an Silber 5, an Rhodium 10 Minuten lang auf die Glimmerfolie konzentriert, hierauf die Röhrenspannung abgeschaltet und zugleich das Zählrohr in Betrieb gesetzt wurde. Eine

¹⁾ F. Norling, Phys. ZS. 36, 711, 1935.

Störung durch Röntgenstrahlung aus der Kanalstrahlröhre usw. kam also nicht in Betracht. Während der ersten 2 Minuten wurde nun nach jeder halben, später nach jeder ganzen Minute die Zahl der Impulse notiert. Zur Ermittlung der durch (3) definierten Funktion $f(t)$ wird nun so vorgegangen, daß man zunächst durch Addition dieser Stoßzahlen in den einzelnen Minuten die Gesamtzahl der innerhalb der Zeit t nachgewiesenen Impulse berechnet. Sie wird im Mittel durch

$$N^* = \sum_{i=1}^2 N_0^i (1 - e^{-\lambda_i t}) + n \cdot t$$

dargestellt, wobei n die mittlere Anzahl der Blindstöße pro Minute bedeutet. Graphische oder numerische Extrapolation aus den gemessenen Werten N^* liefert dann n ; damit ist auch die Anzahl der einem radioaktiven Zerfall entstammenden Impulse bestimmt und man erhält durch eine weitere Extrapolation die Größe $N_0 = \sum_{i=1}^2 N_0^i$ und daraus sofort $f(t)$.

Es genügte für unsere Zwecke vollständig, die Impulszählungen nach 7 Minuten bei Silber und nach 10 Minuten bei Rhodium abzubrechen, da nach dieser Zeit schon mit genügender Sicherheit die Grenzgerade aus dem $\log f(t)$ -Diagramm extrapoliert werden konnte. — Der Bleipanzer erwies sich hier als unbedingt erforderlich, wenn man nicht die Zahl der Meßreihen übermäßig steigern will; er setzte die Anzahl der Blindstöße pro Minute auf etwa 3 bei Silber und 5 bei Rhodium herab.

Es war nun nötig festzustellen, ob tatsächlich der Prozeß (1) und nicht, wie Döpel¹⁾ bei seinen Experimenten vermutet, Verunreinigungen bzw. absorbiertes Deuterium und der Prozeß ${}^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + {}^1_0n$ die Neutronen lieferte. Zu diesem Zwecke wurde zuerst untersucht, ob etwa schwerer Wasserstoff in hinreichender Menge in Glimmer absorbiert war. Es wurde also eine ganz gleiche Folie, wie die mit Beryllium überzogene, ohne Metallschicht dem Deuteronenstrom ausgesetzt und 100 Meßreihen mit 25 kV Röhrenspannung ausgeführt. Das Ergebnis war absolut negativ; wenn überhaupt ein Effekt von im Glimmer absorbiertem schwerem Wasser vorhanden ist, so kann er demnach höchstens die Größenordnung der statistischen Fehler haben und ist nicht maßgebend für die starke Aktivität der berylliumüberzogenen Folie. Es könnte sich aber noch um im Metall absorbierten Wasserstoff handeln; darum wurde eine dritte Folie mit Silber statt mit Beryllium überzogen und weitere 100 Meßreihen mit 25 kV ausgeführt. Auch hier war das Ergebnis das gleiche, also innerhalb

¹⁾ R. Döpel, ZS. f. Phys. **104**, 666, 1937.

der unvermeidlichen statistischen Fehler kein Effekt. Man kann daher sicher sein, daß der starke Effekt, der bei allen berylliumüberzogenen Folien sofort nach ihrem Einsetzen nachweisbar war, tatsächlich auf die Reaktion (1) zurückzuführen ist.

Um schließlich noch die von den Neutronen aus dem Prozeß (1) erzeugten Effekte mit denen von Neutronen aus einem Präparat (Ra + Be) vergleichen zu können, wurde ein schwaches solches Präparat (es enthielt 1 mg Ra-Element) nach dem Muster von Döpel¹⁾ hergestellt und es wurden mit ihm noch je 100 Meßreihen für das Rhodium- und das Silberzählrohr durchgeführt. Das Präparat wurde dazu in genau gleiche Entfernung vom Zählrohr gebracht, wie die Glimmerfolie und auch die Expositionszeiten waren die gleichen: 5 bzw. 10 Minuten. Dadurch sind die gemessenen Impulse für Neutronenbestrahlung mit dem Präparat und aus der Folie direkt vergleichbar. Die entsprechenden Gesamtausbeuten N_0 waren 140 für Silber und 680 für Rhodium. Die daraus resultierenden Radiumäquivalente sind in der sechsten Spalte der Tabelle 1 eingetragen. Die Tabelle faßt die gesamten Ergebnisse unserer Untersuchungen noch einmal zusammen.

Tabelle 1.

	T_1	T_2	C_1/C_2	n_0	n_0/i	Radium-Äqui- valent	Neutronen- zahl
Silber, Wandstärke 0,5 mm							
35 kV	$(24 \pm 5)''$	$(110 \pm 12)''$	$0,59 \pm 0,17$	$26,2 \pm 0,4$	$0,360 \pm 0,02$	$18,9 \pm 0,9$	$13,3 \cdot 10^4$
25 kV	$(24 \pm 5)''$	$(110 \pm 12)''$	$0,85 \pm 0,15$	$9,5 \pm 0,2$	$0,176 \pm 0,02$	$6,8 \pm 0,5$	$4,8 \cdot 10^4$
15 kV	—	—	—	$< 0,16$	$< 0,024$	$< 0,115$	$< 0,8 \cdot 10^4$
Rhodium, Wandstärke 0,1 mm							
25 kV	$(43,5 \pm 3,5)''$	$(3,36 \pm 0,24)'$	$1,67 \pm 0,3$	$19,9 \pm 0,2$	$0,370 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,1$	$2,0 \cdot 10^4$

Die in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen „Neutronenzahlen“ bedeuten die Gesamtzahl der von der Folie in einer Minute emittierten Neutronen, wie sie sich aus den hier angegebenen Daten berechnen läßt, wenn man, wie es z. B. auch Döpel¹⁾ tut, für die Zahl der pro mg Radium von einem Präparat (Ra + Be) bei vollkommener Ausnutzung der α -Strahlen emittierten Neutronen den Mittelwert der verschiedenen älteren Bestimmungen, nämlich 7000 Neutronen pro Minute, annimmt, und wenn man ferner wieder eine eventuelle Verschiedenheit des Wirkungsquerschnitts der schnellen Neutronen des Präparats und der langsameren, von den langsamen Deuteronen ausgelösten, außer acht läßt. Es wird dabei auf-

¹⁾ R. Döpel, Phys. ZS. **37**, 96, 1936.

fallen, daß man für die bei gleicher Spannung ausgeführten Messungen an Silber und Rhodium verschiedene Angaben erhält. Diese mangelnde Übereinstimmung muß man wohl wieder auf das Versagen der zweiten Voraussetzung, Gleichheit der Wirkungsquerschnitte der von den α -Teilchen und der von den Kanalstrahlen ausgelösten Neutronen, zurückführen. Es ist dies ein neues Argument für unsere Ansicht, daß der Geschwindigkeitsunterschied zwischen den Neutronen des Präparats und denen aus dem Prozeß (1) mit 25 kV-Deuteronen ein größerenordnungsmäßiger ist, da nur dann die verschieden starke Änderung der Wirkungsquerschnitte des Silber- und des Rhodiumkerns, die für die gefundene Diskrepanz maßgebend ist, genügend ins Gewicht fallen kann.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag ausgeführt. Herrn Prof. Dr. R. Fürth sind wir für die Überlassung der Hilfsmittel des Instituts sowie für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen zu größtem Dank verpflichtet.

Prag, im Mai 1937.

Zu dem Problem des Kugelblitzes.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

(Eingegangen am 7. Juni 1937.)

Es wird gezeigt, daß man das Zusammenhalten einer hauptsächlich aus freien Elektronen und positiven Ionen bestehenden Gaskugel mit Hilfe der quantenmechanischen Austauschkräfte erklären kann, wenn die Elektronendichte genügend groß, d. h. von derselben Größenordnung wie die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit der atmosphärischen Luft angenommen wird. Eine so starke Ionisation kann besonders am Ende vom Entladungskanal eines Linienblitzes entstehen, was mit der Erfahrung im Einklang steht, daß Kugelblitze aus Linienblitzen (Initialblitz) entstehen. Die Verschiedenheit der schwebenden und anliegenden Kugelblitze, die relative Harmlosigkeit der ersteren gegenüber der letzteren, das stille Erlöschen und die Explosion des Kugelblitzes können nach der hier entwickelten Theorie ganz ungezwungen gedeutet werden. Zuletzt wird noch die Rekombination im Kugelblitz und seine Energie berechnet.

Einleitung. Die theoretische Erklärung des Kugelblitzes bzw. die Zurückführung dieser Naturerscheinung auf bekannte physikalische Erscheinungen wurde schon öfters versucht, doch hat man bis jetzt keine in jeder Hinsicht einwandfreie Lösung dieses Problems gefunden. Von den vielen Deutungsversuchen sei nur die von Toepler¹⁾ erwähnt, nach welcher der Kugelblitz bloß der leuchtende Teil einer zwischen Erde und Wolken stattfindenden stillen Entladung ist. Das vorhandene Beobachtungsmaterial bezüglich dieser Frage wurde von Brand²⁾ zusammengestellt und kritisch besprochen; in diesem zitierten Werke sind auch die Literaturangaben über die älteren Zusammenfassungen und andere Theorien zu finden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu zeigen, daß man das Zusammenhalten einer aus positiven Gasionen und negativen Elektronen bestehenden Gasmasse in einer Art metastabilem Gleichgewichte unter der Annahme erklären kann, daß die Zahl der Elektronen (und positiven Ionen) von derselben Größenordnung ist, wie die der Moleküle in einem Gas unter normaler Temperatur und Druck. Auf die Frage, wieso solche enorm hohe Ionen-dichten bei einer Blitzentladung, aus welcher der Kugelblitz entsteht (Initialblitz), auftreten können, kommen wir noch weiter unten zurück.

§ 1. In erster Näherung wollen wir annehmen, daß auch die positiven Ladungen in unserer Gaswolke verschmiert sind. Die elektrostatische

¹⁾ M. Toepler, Ann. d. Phys. (4) **2**, 560, 1900; **7**, 477, 1902; Meteorol. ZS. **17**, 1513, 1900; **34**, 225, 1917. — ²⁾ W. Brand, Der Kugelblitz. H. Grand, Hamburg 1923. Photographische Aufnahmen sind in dem Werke O. Prochnow, Erdball und Weltall (Berlin, H. Bermühler, 1928) zu finden.

Wechselwirkung der negativen Elektronendichte und der positiven Ionen verschwindet in diesem Falle vollständig und als einzige Wechselwirkung bleibt die quantenmechanische Austauschenergie des Elektronengases übrig. Die vernachlässigte Coulombsche Wechselwirkung der Ladungen und die Polarisationsenergie werden wir später noch als Störung berücksichtigen. Es sei noch bemerkt, daß es unmöglich wäre, das Zusammenhalten eines reinen Elektronengases mit Hilfe der Austauschenergie zu erklären, weil ja dieselbe davon herrührt, daß sich Elektronen gleicher Spinrichtung abstoßen, und demzufolge jedes Elektron von einem so genannten Fermischen Hohlraum umgeben ist, die davon herrührende Anziehungskraft kann selbstverständlich nicht die elektrostatische Abstoßung der Elektronen kompensieren; sind jedoch in dem Elektronengas positive Ionen eingebettet und die elektrostatische Abstoßung dadurch aufgehoben, so können die Austauschkräfte die Wolke zusammenhalten, wie wir das jetzt zeigen wollen. Mit Hilfe der Fermi-Statistik wurde die Austauschenergie bei vollständiger Entartung von Bethe¹⁾ berechnet und seitdem oft in der Theorie der metallischen Bindung²⁾ angewandt. In unserem Problem benötigen wir dagegen diese Energie im Falle der Gültigkeit der Boltzmann-Statistik.

Wir führen also die auf das Volumen V normierten und ebene Wellen darstellenden zwei Eigenfunktionen

$$\psi_m = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (1a)$$

und

$$\psi_n = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})} \quad (1b)$$

ein, wo

$$\mathbf{k} = 2\pi \frac{\mathbf{l}}{\lambda} \quad (2)$$

den Ausbreitungsvektor bedeutet. Um das Austauschintegral

$$J_{mn} = e^2 \int \int \psi_m(r_1) \psi_n^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(r_2) \psi_n(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3)$$

berechnen zu können, betrachten wir zuerst das Integral

$$U = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} d\tau_1. \quad (4)$$

¹⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., Berlin 1933.
 Artikel von A. Sommerfeld und H. Bethe, S. 483. — ²⁾ E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **46**, 509, 1934; F. Seitz, ebenda **47**, 400, 1935; P. Gom-bas, ZS. f. Phys. **94**, 473, 1935; **95**, 687, 1935; E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002, 1934.

Mit Hilfe des Greenschen Satzes

$$\int (F \Delta G - G \Delta F) d\tau = \int \left(F \frac{\partial G}{\partial n} - G \frac{\partial F}{\partial n} \right) df$$

folgt, wenn wir

$$F = \frac{1}{r_{12}} \quad (5)$$

und

$$G = -\frac{1}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{r}_1)} \quad (6)$$

setzen,

$$U = \frac{1}{V} \frac{4\pi}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{r}_2)}. \quad (7)$$

Aus (1a), (1b), (3) und (4) erhalten wir weiter

$$J_{nm} = \frac{4\pi e^2}{V^2} \int \frac{1}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2} d\tau_2 = \frac{4\pi e^2}{V (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2}. \quad (8)$$

Um jetzt $\sum_{nm} J_{nm}$ berechnen zu können, müssen wir (8) über alle in unserem Elektronengase vorkommenden Geschwindigkeiten nach m und n summieren. Aus der Maxwell-Boltzmannschen Theorie folgt für die Geschwindigkeitsverteilung die Formel¹⁾

$$N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (9)$$

wo v die absolute Größe der Geschwindigkeit, ϑ und φ die Winkelkoordinaten ihrer Richtung, k die Boltzmannsche Konstante, m die Elektronenmasse und N die Zahl der Elektronen im Volumen V bedeutet.

Da

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (10)$$

ist, so folgt aus (2), wenn wir um eine Verwechslung mit der Boltzmannschen Konstante zu vermeiden $|\mathbf{k}| = l$ setzen,

$$|\mathbf{k}| = l = \frac{2\pi m v}{h}. \quad (11)$$

Also erhalten wir mit Hilfe der Bezeichnungen

$$B = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{2\pi m} \right)^3 \quad (12)$$

¹⁾ Vgl. z. B. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1926. S. 36.

und

$$A = \frac{m}{2kT} \left(\frac{h}{2\pi m} \right)^2 \quad (13)$$

für (9)

$$B e^{-Al^2} l^2 dl \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (14)$$

Endlich folgt aus (8) und (14):

$$\sum_m J_{mn} = \frac{4\pi e^2}{V} B \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-Al^2} \frac{1}{l^2 + l'^2 - 2ll' \cos \vartheta} l^2 dl \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (15)$$

Die Integrationen nach den Winkelkoordinaten können wir gleich ausführen und erhalten:

$$\sum_m J_{mn} = \frac{8\pi^2 e^2}{V} B \frac{1}{2l'} \int_0^\infty e^{-Al^2} \log \frac{l+l'}{|l-l'|} l dl. \quad (16)$$

Hier führen wir die abkürzende Bezeichnung

$$C = \frac{4\pi^2 e^2}{V} B \quad (17)$$

ein, und benutzen, um (8) auch gleich nach n summieren zu können, (9) gleich in der nach den Winkelkoordinaten integrierten Form, also

$$4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv'^2}{2kT}} v'^2 dv', \quad (18)$$

die wir wieder mit Hilfe des zu (11) analogen Zusammenhangs

$$|\mathbf{k}'| = l' = \frac{2\pi m v'}{h} \quad (19)$$

umformen.

Endlich folgt also aus (16), (17), (18) und (19)

$$\sum_{mn} J_{mn} = 4\pi BC \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-A(l^2 + l'^2)} \log \frac{l+l'}{|l-l'|} l' dl' l dl. \quad (20)$$

Um das doppelte Integral in (20) berechnen zu können, führen wir mit Hilfe der Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{und} \quad & \left. \begin{aligned} l &= r \cos \psi \\ l' &= r \sin \psi \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

neue Veränderliche ein und erhalten:

$$\sum_{mn} J_{mn} = 2\pi BC \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} e^{-Ar^2} r^3 dr \sin 2\psi \log \frac{\cos \psi + \sin \psi}{|\cos \psi - \sin \psi|} d\psi. \quad (22)$$

Mit Hilfe von

$$\left. \begin{aligned} \cos \psi + \sin \psi &= \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi}{4} + \psi\right) \\ \text{und} \\ \cos \psi - \sin \psi &= \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi}{4} + \psi\right) \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

folgt nach partieller Integration für das Winkelintegral

$$\int_0^{\pi/2} \sin 2\psi \log \left| \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \psi\right) \right| d\psi = \frac{\pi}{2}, \quad (24)$$

so daß wir endlich

$$\sum_{mn} J_{mn} = 2\pi BC \frac{1}{2A^2} \frac{\pi}{2} \quad (25)$$

erhalten. Aus (12), (13) und (17) folgt weiter, wenn wir mit n die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit bezeichnen:

$$\sum_{mn} J_{mn} = N \frac{e^2 n h^2}{4 \pi m k T}, \quad (26)$$

und weil wir bei den Summationen die Wechselwirkung von jedem Elektronenpaar doppelt gezählt haben, für die ganze Austauschenergie

$$W = -N \frac{e^2 n h^2}{8 \pi m k T}. \quad (27)$$

Bei der Herleitung von (27) haben wir angenommen, daß alle Spinrichtungen parallel sind; im Falle jedoch, daß Rechts- und Linksspins gleichwahrscheinlich vorkommen, erhalten wir statt (27)

$$W' = -N \frac{e^2 n h^2}{16 \pi m k T}, \quad (28)$$

da wir in (27) statt N und n die Hälfte dieser Größen einzusetzen und dann das Resultat mit zwei zu multiplizieren haben. (27) und (28) vergleichen wir jetzt mit den im Falle der vollständigen Entartung von Bethe l. c. hergeleiteten Formeln

$$W = -\frac{3}{2} e^2 N \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (29)$$

und

$$W' = -\frac{3}{2} e^2 N \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (30)$$

Da bei den Letzteren zur Austauschenergie noch die Fermi-Energie hinzukommt, so werden sich die Spins bei größeren Dichten paarweise antiparallel, bei kleineren dagegen alle parallel einstellen. In unserem Falle wird dagegen immer die Parallelstellung aller Spins die energetisch günstigere sein, weil (27) immer größer als (28) ist. Daraus kann man aber nicht den Schluß ziehen, daß der Kugelblitz auch tatsächlich magnetisch sein muß, da ja die einzelnen Gebiete so einer lockeren Gaswolke ihre Wirkung gegenseitig aufheben können.

§ 2. Aus (27) folgt für den Mittelwert der Austauschenergie eines Elektrons, das in einer Elektronenwolke von der Dichte n enthalten ist,

$$E = -\frac{e^2 n \hbar^2}{8 \pi m k T}. \quad (31)$$

Zu dieser Energie kommt jetzt noch die Coulombsche Wechselwirkung aller Elektronen und Protonen und außerdem die Polarisationsenergie hinzu. Wären alle Ladungen vollständig verschmiert, so müßte die Coulomb-Energie verschwinden, da daß jedoch nicht ganz der Fall ist, so muß ein Teil dieser Energie übrigbleiben. Es wäre jedoch sehr schwierig, diesen Anteil zu berechnen; es ist aber sicher, daß erstens diese Energie ebenfalls negativ sein muß und darum das Zusammenhalten unserer Gaswolke begünstigt, und zweitens, daß sie bedeutend kleiner als (31) sein wird. Ähnliche Bemerkungen beziehen sich auch auf die Polarisationsenergie, die jedoch noch viel kleiner sein wird.

Aus (31) folgt, daß die Austauschenergie der Elektronendichte direkt und der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Die erste Frage ist also, ob es überhaupt möglich ist, daß die aus (31) folgenden Anziehungskräfte dem gaskinetischen Expansionsbestreben das Gleichgewicht halten können. Da

$$\frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{3}{2} k T \quad (32)$$

ist, so folgt, wenn wir (31) und (32) einander gleichsetzen

$$T^2 = \frac{e^2 n \hbar^2}{12 \pi m k^2}, \quad (33)$$

aus der wir T berechnen können. Wenn wir wieder annehmen, daß die Elektronendichte gleich der Zahl der Gasmoleküle in der Volumeneinheit, also $27 \cdot 10^{18}$ ist, so folgt aus (33)

$$T = 632^\circ \text{K}. \quad (34)$$

Diese Temperatur ist bedeutend höher als die Entartungstemperatur unseres Elektronengases, die Benutzung der Boltzmann-Statistik ist also in erster Näherung gerechtfertigt.

Nach (33) ist T proportional $\sqrt[n]{n}$, die Grenztemperatur, oberhalb welcher der Kugelblitz infolge der termischen Geschwindigkeiten der Elektronen und Protonen nicht mehr stabil ist, ist also zu $\sqrt[n]{n}$ proportional. Unser Resultat (33) erklärt gleich die Erfahrung, daß schwebende Kugelblitze relativ harmlose Erscheinungen sind, denn in diesem Falle kann ja die Dichte der Gasmasse, aus welcher der Kugelblitz besteht, nicht bedeutend verschieden von der atmosphärischen Luft sein, die Elektronendichte könnte also, wenn wir auch annehmen, daß alle zweiatomigen Moleküle dissoziiert und die daraus entstehenden Atome alle ionisiert sind, höchstens das doppelte der Avogadroschen Zahl ausmachen, tatsächlich wird aber die Ionisation diesen extremen Wert niemals erreichen. Das steht in vollem Einklang mit der Erfahrung, daß schwebende Kugelblitze nicht zünden, keine Brandwunden verursachen usw. (vgl. diesbezüglich das zitierte Werk von Brand, S. 119).

Wird jedoch die Dichte der Elektronen (und positiven Ionen) größer, so kann nach (33) der Kugelblitz auch bei höheren Temperaturen stabil sein. Wir kommen so zu dem Fall des anliegenden Kugelblitzes. Tatsächlich beweist die Erfahrung, daß solche Kugelblitze viel heller leuchten, Gegenstände anzünden und Personen verletzen. Der Unterschied zwischen schwebenden und anliegenden Kugelblitz kann also nach der hier besprochenen Theorie ganz ungezwungen gedeutet werden.

§ 3. Wir wollen jetzt noch untersuchen, wie sich E als Funktion von n ändert. Aus (31) folgt, wenn wir die Zustandsänderung als adiabatisch betrachten:

$$\frac{dE}{dn} = \frac{e^2 n h^2}{8\pi m k T^2} \frac{dT}{dE} \frac{dE}{dn} - \frac{e^2 h^2}{8\pi m k T} \quad (36)$$

und mit Hilfe der Bezeichnung

$$\frac{dE}{dT} = -C_k, \quad (37)$$

wo C_k die spezifische Wärme des Kugelblitzes bedeutet, weiter

$$\frac{dE}{dn} = -\frac{\frac{e^2 h^2}{8\pi m k T}}{1 + \frac{e^2 n h^2}{8\pi m k T^2} \frac{1}{C_k}}. \quad (38)$$

Gehen wir von einem unendlich verdünnten Elektronengas am absoluten Nullpunkt aus, setzen also $n = 0$ und $T = 0$, so folgt daraus auch $E = 0$. Aus (31) ist das zwar nicht unmittelbar ersichtlich, aus der Formel von Bethe, die man ja in diesem Falle der vollständigen Entartung an-

wenden muß, folgt aber gleich das erwähnte Resultat. Wir lassen jetzt unsere Gaswolke unter der Wirkung der Austauschkräfte zusammenziehen und nehmen an, daß die ganze freiwerdende Energie sich in die Temperaturbewegung der Partikel umwandelt, dann folgt aus (31) und (37), wenn noch weiter C_k als konstant angenommen wird:

$$E^2 = \frac{e^2 n h^2}{8\pi m k} C_k. \quad (39)$$

In diesem Falle erhält man also E als alleinige Funktion von n . Es läßt sich auch leicht zeigen, daß, wenn wir in (38) die bei der Herleitung von (39) gemachten Vereinfachungen einführen, dieselbe tatsächlich in (39) übergeht.

Analog zu (39) erhält man auch T als Funktion von n :

$$T^2 = \frac{e^2 n h^2}{8\pi m k} \frac{1}{C_k}. \quad (40)$$

Über die Bedeutung von C_k sei noch folgendes bemerkt: Vernachlässigen wir den atmosphärischen Druck, wie wir das auch bis jetzt getan haben, so kann sich die freiwerdende Energie nur in kinetische Energie umwandeln. C_k ist also einer spezifischen Wärme bei konstantem Volumen äquivalent. Wären nur die Elektronen vorhanden, so hätten wir $C_k = \frac{3}{2} k$, da sich alle unsere Formeln auf ein Elektron beziehen, berücksichtigen wir auch die positiven Ionen, so folgt $C_k = \frac{6}{2} k$. Hierzu ist aber zu bemerken, daß es immer eine gewisse Zeit beanspruchen wird, bis sich die kinetische Energie zwischen Elektronen und positiven Ionen gleich verteilen wird. Berücksichtigen wir jetzt auch noch den atmosphärischen Druck, so folgt:

$$E = -\frac{e^2 n h^2}{8\pi m k T} + p \frac{1}{n} \quad (41)$$

und analog zu (38):

$$\frac{dE}{dn} = -\frac{\frac{e^2 h^2}{8\pi m k T} + \frac{p}{n^2}}{1 + \frac{e^2 n h^2}{8\pi m k T} \frac{1}{C_k}}. \quad (42)$$

Die bei der Kontraktion freiwerdende Energie ist also in diesem Falle größer.

§ 4. Eine sehr wichtige Frage bezüglich unserer Theorie ist, wieso die hier angenommenen enorm hohen Ionen- und Elektronendichten in der Natur entstehen können. Bei künstlichen Entladungen kommen so große Elektronendichten nicht vor. Nach den Messungen von Kompton,

Turner und Mc Kurdy¹⁾ ist z. B. die in einer geschichteten Entladung in Quecksilberdampf von 0,0011 mm Sättigungsdruck beobachtete maximale Ionendichte gleich $9 \cdot 10^{11}$. Daraus ist die Ursache zu ersehen, warum Kugelblitze bei künstlichen Entladungen nicht auftreten.

Andererseits hat man es oft beobachtet, daß die Kugelblitze aus sogenannten Initialblitzen entstehen, d. h. daß dieselben im Moment des Einschlags eines Linienblitzes auftreten, und von der Einschlagsstelle sich schwebend oder scheinbar rollend fortbewegen (vgl. Brand, l. c. S. 138). Es ist auch wahrscheinlich, daß in den Fällen, in denen man keinen Initialblitz beobachtet hat, der den Beobachtern nur entgangen ist.

Nach den Messungsergebnissen von Pockels²⁾ soll die bei einer Blitzentladung auftretende Stromintensität 10000 Amp. betragen, nach den neuen Messungen von Appleton und Chapman³⁾ kommen auch Stromstärken von 125000 bis 250000 Amp. vor. Der Durchmesser eines Entladungskanals beträgt 40 bis 50 cm, die der Hauptentladung jedoch nur wenige cm. Die Geschwindigkeit der Elektronen kann man auf ungefähr $10^8 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ schätzen⁴⁾. Nehmen wir an, daß der Querschnitt des Entladungskanals 10 cm^2 beträgt, dann folgt für die Elektronendichte im Entladungskanal 10^{15} . Wir sehen also, daß besonders am Ende des Entladungskanals, wo die Elektronen stark abgebremst werden, tatsächlich so hohe Elektronendichten vorkommen können, welche die Entstehung eines Kugelblitzes erklären.

Nach dieser Auffassung bildet sich also eine Art Tropfen aus dem aus Elektronen, positiven Ionen und Gasmolekülen bestehendem Gasgemische am Ende des Blitzkanals, wenn die Elektronendichte einen kritischen Wert überschreitet. Diese Gaskugel wird hauptsächlich infolge von Austauschkräften und in kleinerem Maße auch von der Coulombschen Wechselwirkung der Ladungen zusammengehalten.

§ 5. Zwei wichtige Erfahrungstatsachen müssen noch gedeutet werden. Bekannterweise haben Kugelblitze entweder so ein Ende, daß sie sich immer mehr zusammenziehen und schließlich geräuschlos verschwinden,

¹⁾ K. T. Kompton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924. — ²⁾ F. Pockels, Meteorol. ZS. **15**, 41, 1898; **18**, 40, 1901. —

³⁾ E. V. Appleton u. F. W. Chapman, Proc. Roy. Soc. London (A) **158**, 1, 1937. — ⁴⁾ B. F. J. Schonland u. H. Collens [Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 654, 1934] haben Wachstumsgeschwindigkeiten von Blitzentladungskanälen bis $3 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}$ gemessen. Nach den Rechnungen von A. M. Cravath u. L. B. Loeb (Phys. Rev. **47**, 259, 1935) kann man jedoch diese Geschwindigkeiten nicht mit den der Elektronen identifizieren. Die letzteren müssen nach diesen Autoren bedeutend kleiner sein.

oder explodieren sie mit heftigem Knall; die freiwerdende Energie ist aber auch in diesem Falle klein und es bleiben gar keine bemerkbaren Spuren der Explosion zurück¹⁾.

Aus (31) folgt, daß während der einigen Sekunden der Dauer des Kugelblitzes n infolge der Rekombination und T wegen der Wärmeausstrahlung abnehmen müssen. Überwiegt die Abnahme von T , so wird sich der Kugelblitz zusammenziehen, weil die Austauschkräfte größer werden, die größere Dichte hat auch eine größere Rekombinationswahrscheinlichkeit zur Folge, bis der Kugelblitz zuletzt verschwindet. Ist dagegen die Abnahme von n die vorherrschende, so wird schließlich

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T > \frac{e^2 n h^2}{8 \pi m k T}, \quad (43)$$

die Austauschkräfte können in diesem Falle der thermischen Bewegung nicht mehr widerstehen und der Kugelblitz explodiert. Wir sehen also, daß auch diese Beobachtungsergebnisse von unserer Theorie zwanglos erklärt werden.

Es sei noch bemerkt, daß, wenn wir auch noch die elektrostatische Energie mitberücksichtigen, die Energie mit zunehmender Temperatur nicht so schnell abnehmen wird, was jedoch an unserem Resultat nichts Wesentliches ändert.

§ 6. Es muß noch die Frage beantwortet werden, wieso der Kugelblitz doch mehrere Sekunden lang existenzfähig ist. Aus der Gleichung, die den zeitlichen Ablauf der Rekombination beschreibt,

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \alpha (t - t_0) \quad (44)$$

würde tatsächlich folgen, daß innerhalb kleiner Bruchteile einer Sekunde die Dichte n um mehrere Größenordnungen abnehmen müßte, wenn wir für den Wiedervereinigungskoeffizienten, den bei normaler Temperatur und Druck gemessenen Wert²⁾ $1,55 \cdot 10^{-6}$ einsetzen würden. Hierzu ist aber zu bemerken, daß erstens nach unseren Rechnungen der Kugelblitz eine Temperatur von mehreren hundert Graden besitzt und zweitens der erwähnte Rekombinationskoeffizient sich auf positive und negative Ionen bezieht, in unserem Falle handelt es sich dagegen um die Rekombination von Elektronen und positiven Ionen und bekannterweise ist die letztere äußerst gering. Wenn wir aber auch den sich auf Ionen beziehenden Wieder-

¹⁾ W. Brand, I. c. S. 143. — ²⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXII/1, 2. Aufl., Berlin 1933. Artikel von K. Przibram, S. 375; vgl. auch W. Mächler, ZS. f. Phys. **104**, 1, 1936.

vereinigungskoeffizienten mit Hilfe einer quadratischen Formel auf 360°C extrapoliieren (Messungsergebnisse liegen nur bis 273°C vor¹), so erhalten wir schon einen negativen Wert, was selbstverständlich physikalisch sinnlos ist, es beweist aber, wie schnell die Rekombination sogar der Ionen mit zunehmender Temperatur abnimmt. Da in unserem Kugelblitzmodell die Elektronen zueinander durch Austauschkräfte gebunden sind, so muß bei der Rekombination diese Kraft überwunden werden, was die Rekombinationsfähigkeit noch weiter herabsetzen kann.

Zuletzt wollen wir noch die Energie des Kugelblitzes berechnen und mit der Energie des auslösenden Initialblitzes vergleichen. Nehmen wir eine durchschnittliche Ionisationsenergie von 14 e-Volt an, so erhalten wir unter der Voraussetzung, daß im Volumenelement $27 \cdot 10^{18}$ Elektronen enthalten sind, für eine Blitzkugel von 10 cm Durchmesser für die Energie $3 \cdot 10^{11}$ erg. Die Energie eines Linienblitzes soll dagegen ungefähr $2 \cdot 10^{15}$ bis $2 \cdot 10^{16}$ erg betragen²). Wir sehen also, daß zur Entstehung des Kugelblitzes nur ein ganz unwesentlicher Anteil der Energie des auslösenden Initialblitzes nötig ist.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Mai 1937.

¹⁾ P. Phillips, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 246, 1910. — ²⁾ C. T. R. Wilson, ebenda **92**, 555, 1916; Phil. Trans. (A) **221**, 73, 1921.

Das Verhalten der Bitterschen Streifen unter elastischen Verzerrungen.

Von Theodor Soller

Amherst College, Amherst, Mass.,

z. Z. Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1937.)

Bittersche Streifen, d. h. der charakteristische Niederschlag von kolloidalen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Teilchen an polierten Oberflächen von ferromagnetischen Einkristallen, wurden auf Kristallen unter Zug, Druck, sowohl wie auch in starkem magnetischen Felde hergestellt. Die Ergebnisse sind, daß diese Figuren als die Begrenzungen der Weiss-Heisenbergschen Bezirke dargestellt werden können. Die Figuren zeigen in anschaulicher Weise das Umklappen der Magnetisierungsrichtung der Bezirke unter elastischen Verzerrungen und ermöglichen eine Abschätzung der inneren Spannungen des Kristalles.

Im Jahre 1931 erschienen Arbeiten von Hamos und Thiessen¹⁾ und Bitter²⁾ über die Benutzung einer Flüssigkeit, in der kleine ferromagnetische Teilchen suspendiert waren, um die magnetischen Oberflächenverhältnisse an verschiedenen ferromagnetischen Substanzen zu untersuchen. Im nächsten Jahre entdeckte Bitter³⁾ zuerst das Auftreten von eigenartigen mikroskopischen Figuren auf den Oberflächen von Eisen-, Nickel- und Kobalteinkristallen. Darauf erschienen eine ganze Anzahl von Arbeiten⁴⁾, in denen im wesentlichen dieselbe Methode benutzt wurde. Mc Keehan und Elmore⁵⁾, die zuerst Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche benutztten, haben die Ursache der charakteristischen mosaikförmigen Figuren, die dann an einem Eisen- oder Silicium-Eisen-Einkristall erscheinen, folgendermaßen gedeutet: Die Oberfläche setze sich zusammen aus kleinen Blöcken mit Kantenlängen von ungefähr 2μ , die parallel der Oberfläche in der Achsenrichtung [100] magnetisiert seien. Unter Einfluß eines äußeren Magnetfeldes senkrecht zur Oberfläche würde dann ein Streufeld zwischen zwei benachbarten Blöcken aus der Oberfläche auftreten, welches die Fe_2O_3 -Teilchen anzieht und so die Bitterschen Streifen entstehen läßt. Diese Blöcke sind provisorisch als die „Bezirke“ der Weiss-Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus betrachtet worden.

¹⁾ L. v. Hamos u. P. A. Thiessen, ZS. f. Phys. **71**, 442, 1932. —

²⁾ F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 1903, 1931. — ³⁾ F. Bitter, ebenda **41**, 507, 1932. —

⁴⁾ R. Becker u. H. W. F. Freundlich, ZS. f. Phys. **80**, 292, 1933; N. Akulov u. S. Raewsky, Ann. d. Phys. (5) **20**, 113, 1934; S. Kaya, ZS. f. Phys. **89**, 796, 1934; **90**, 551, 1934. — ⁵⁾ L. W. Mc Keehan u. W. C. Elmore, Phys. Rev. **46**, 226, 529, 1934; W. C. Elmore u. L. W. Mc Keehan, Amer. Inst. of Mining and Metalleng., Techn. Papers, No. 656, Dez. 1935; W. C. Elmore, Phys. Rev. **51**, 982, 1937.

Wenn es sich nun bei diesen Erscheinungen wirklich um diese Bezirke handeln sollte, dann sollten die Bitterschen Streifen von inneren und äußeren Spannungen und vom magnetischen Felde abhängig sein. Der Zweck dieser Arbeit ist, diese Zusammenhänge experimentell zu untersuchen.

Methode. Als Hauptuntersuchungsmaterial dienten Silicium-Eisenbleche¹⁾ von 1 mm Stärke, die durch Rekristallisation in einzelne Einkristalle umgewandelt worden waren. Die Größe dieser Einkristalle lag zwischen 0,1 und 1,0 cm², und die verschiedenen Kristalle unterschieden sich wahrscheinlich nur in der Orientierung ihrer Hauptachsen zur Oberfläche.

Die Zubereitungs- und Beobachtungsmethoden entsprechen denen von Mc Keehan und Elmore. Eine Oberfläche wurde sorgfältig auf Schmirgelpapier von steigender Feinheit gerieben, bis die Kratzer vom vorigen Schmirgeln verschwunden waren, sodann mit Chromoxyd und endlich mit Magnesia Usta auf einer mit Billardtuch überzogenen rotierenden Scheibe langsam poliert. Manche Stücke ließen sich nicht gut polieren; das Material zeigte zahlreiche Löcher, die jedoch das Auftreten der Figuren keineswegs verhinderten. — Um Rosten des Bleches und Festkleben der Teilchen zu vermeiden, wurde die Oberfläche mit einem dünnen Ölfilm bedeckt. Darauf kam ein Tröpfchen von kolloidal-verteiltem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Wasser²⁾, welches dann durch Auflegen eines Deckglases zu einer dünnen Schicht ausgebreitet wurde. Dieses war an einigen Punkten lackiert, um einen kleinen Abstand zwischen Glas und Metalloberfläche zu gewährleisten.

Das Ganze wurde dann auf den Pol eines Elektromagneten gelegt und bei willkürlich veränderlicher, senkrechter Magnetisierung unter einem Mikroskop beobachtet. Die Figuren, die so entstehen, hängen nicht sehr stark von der Magnetisierung des Kristalls ab, doch bilden sie sich sehr langsam bei sehr niedriger Feldstärke. Meistens wurde eine Magnetisierung von $J = 100$ bis 400 benutzt.

Allgemeine Ergebnisse. Fig. 1 zeigt eine Stelle, wo mehrere Einkristalle zusammenkommen. Daß die Teilchen sich längs den Schnittlinien der Würfelflächen mit der Oberfläche bilden, wurde durch röntgenographische Bestimmung der Hauptachsen der Kristalle festgestellt. Die Beobachtungen von Mc Keehan und Elmore, daß die Linien zu den Zwischenstellen hüpfen, wenn das Feld umgepolt wird, und daß ohne Feld eine schwache Doppelfigur auftritt, die den beiden Figuren mit Feld entspricht, konnten auch hier festgestellt werden.

¹⁾ Von Dr. Masing, Siemens, Berlin, freundlichst geliefert. — ²⁾ Von der Firma Sharpe and Dohme, Baltimore, freundlichst geliefert.

Die Änderung der Figur bei entgegengesetzter Feldrichtung zeigen die Fig. 2 und 3 besonders deutlich. Hier handelt es sich um einen Kristall, der sich aus außerordentlich großen Blöcken zusammensetzt. Man kann die Vertauschung von Schwarz (Teilchen) und Weiß bei dem Umpolen sehr deutlich merken. In diesem Fall konnte festgestellt werden, daß diese

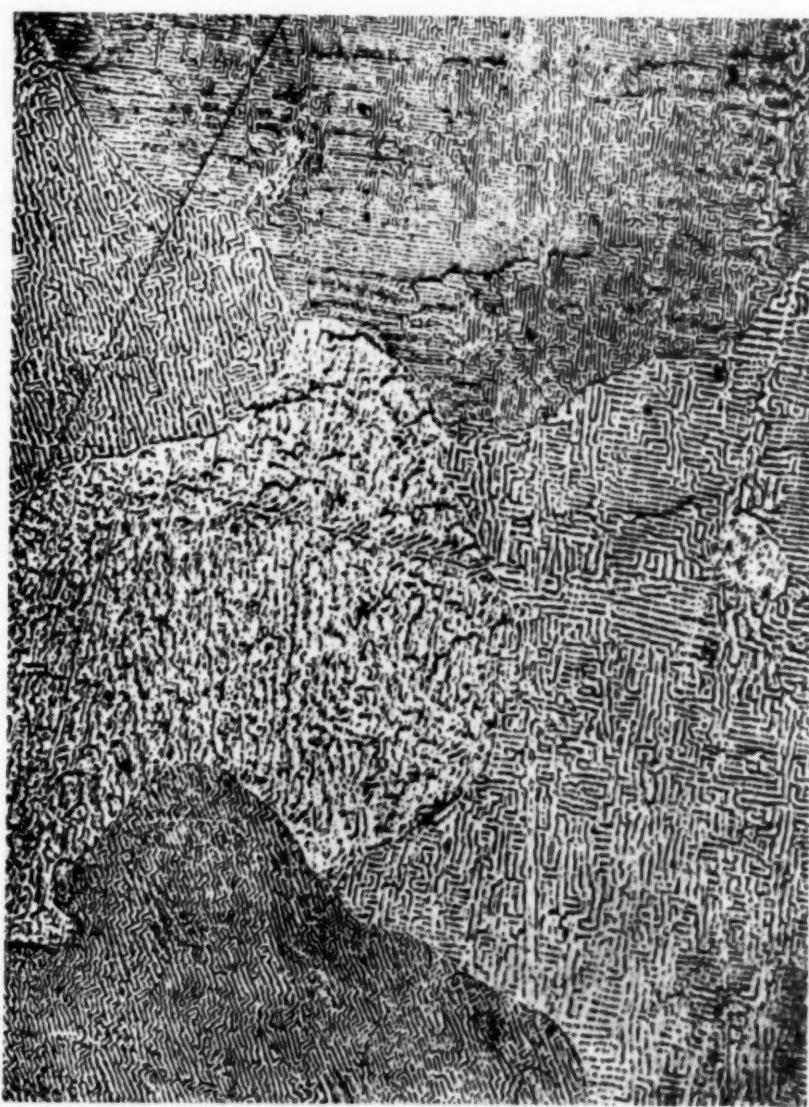


Fig. 1. (70 mal vergrößert.)

eigenartige Struktur nicht nur oberflächlich oder vielleicht auch durch den Polierprozeß hervorgerufen sei, weil praktisch dieselbe Figur auch nach einer Abschmirgelung und Wiederpolierung auftrat, wie Fig. 4 zeigt. Die schwarzen Flecke sind Löcher in der Oberfläche. Ein Vergleich der Fig. 4 und 2 zeigt, daß die Oberfläche so weit abgeschmirgelt worden ist, daß die Löcher des einen Bildes verschwunden und andere aufgetreten sind. Gerade

was diese tief eindringende magnetische Struktur verursacht, ist nicht bestimmt; doch scheint es ziemlich wahrscheinlich, daß sie durch das Ausscheiden von Fremdmolekülen an diesen ausgeprägten Stellen verursacht ist.

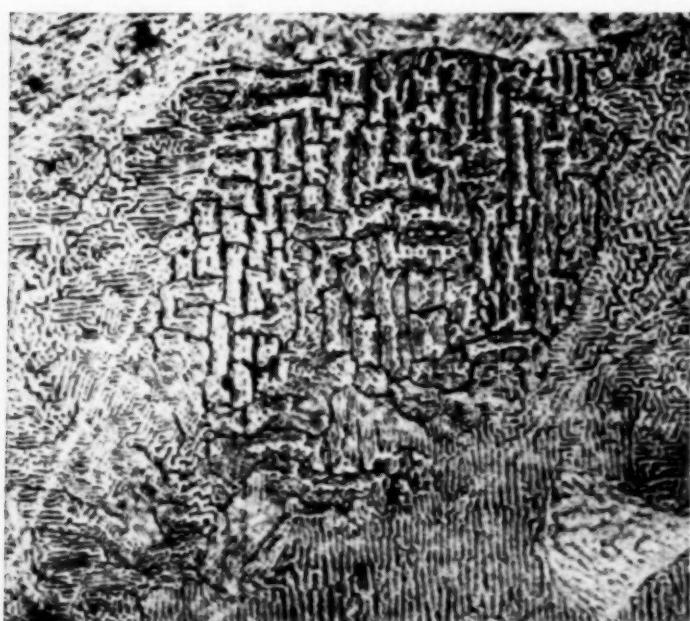


Fig. 2. Feldrichtung „heraus“. (90 mal vergrößert.)

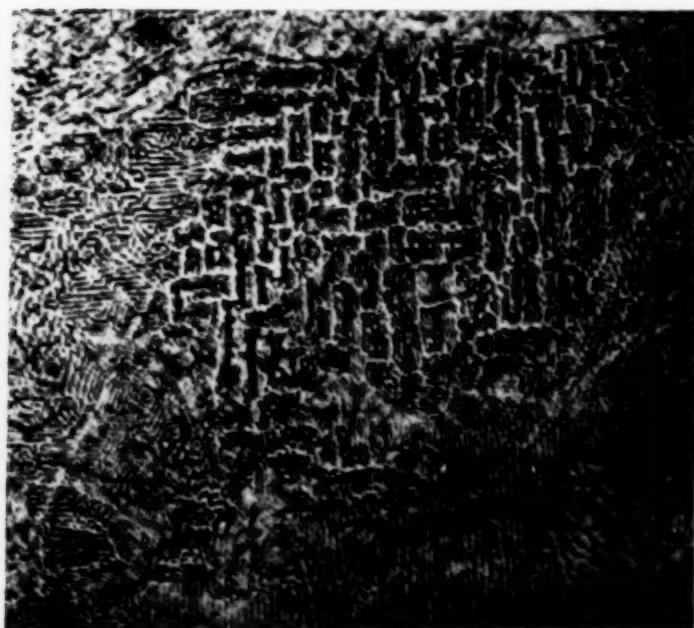


Fig. 3. Feldrichtung „hinein“. (90 mal vergrößert.)

Fig. 2 unter dieser hohen Magnetisierung. Es zeigt sich ganz deutlich, daß die charakteristischen Figuren viel undeutlicher werden bei starker Feldstärke in Übereinstimmung mit der oben erwähnten theoretischen Überlegung. Leider war eine weitere Annäherung an die Sättigung hier nicht möglich.

Beobachtung bei starkem senkrechtem Felde. Wenn man den Kristall senkrecht zu der Oberfläche bis zur Sättigung magnetisieren könnte, dann würden die Magnetisierungsvektoren der benachbarten Bezirke alle parallel stehen, und man würde dann erwarten müssen, wenn diese Figuren tatsächlich von den Bezirken stammen, daß diese Struktur verwischt werden sollte. Um dies nachzuprüfen, wurde ein Polschuh so durchbohrt, daß das Mikroskopobjektiv in den Polschuh hinein versenkt werden konnte, und die Oberfläche des Kristalls durch ein Loch von 5 mm Durchmesser beobachtet werden konnte. Der Abstand der beiden Pole war in diesem Fall 7 mm und die höchst erreichbare Magnetisierung ungefähr $J = 1000$, also $J = \frac{2}{3} J_{\text{Sättigung}}$. Fig. 5 zeigt dieselbe Stelle wie

Von diesen Bildern kann man auch deutlich erkennen, daß bei schwachem Felde die magnetischen Inhomogenitäten maßgebend sind für die Ablagerung der Teilchen, während bei starkem Felde die Oberflächen-Inhomogenitäten diese bei weitem überwiegen.

Kristall unter Zug.
In einem spannungsfreien Einkristall würden die Magnetisierungsrichtungen der einzelnen Bezirke sich nach solchen [100] Würfelkanten richten, daß die makroskopische Magnetisierung des ganzen Kristalls Null wäre, entsprechend einem Minimum der Energie. Dann würde man eine mosaikförmige Figur erwarten. Wenn aber innere Spannungen vorhanden sind, was sehr häufig vorkommt, entweder durch die Entstehungsart des Kristalls oder durch den Polierprozeß, dann sollten sich die Magnetisierungsvektoren der einzelnen Bezirke parallel zu der jeweiligen Zugspannungsrichtung stellen, da nach der Beckerschen Theorie eine Zugspannung in Eisen bewirkt, daß die Richtung der spontanen Magnetisierung mit der des Zuges übereinstimmt.

Die Figuren, die an polierten Oberflächen auftreten, bestehen häufig nicht aus mosaikförmigen Figuren, sondern aus Reihen von parallelen



Fig. 4. Abgeschmigelt und wieder poliert. Feld wie Fig. 2.
(90 mal vergrößert.)

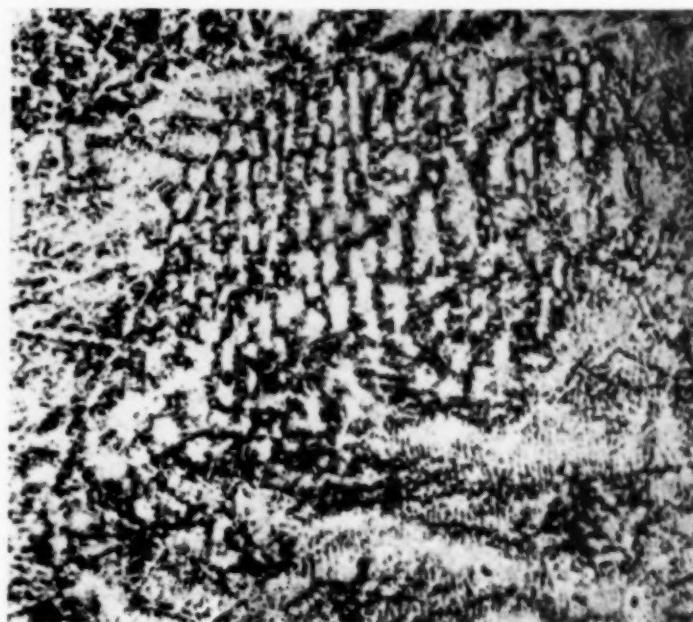


Fig. 5. Wie Fig. 2, nur bei starkem Feld. (90 mal vergr.)

daß die Richtung der spontanen Magnetisierung mit der des Zuges übereinstimmt.

Linien. Man kann vermuten, daß dies durch innere Spannungen, die beim Polieren auftreten, verursacht ist. Um diesen wichtigen Punkt zu prüfen und das Verhältnis der Bitterschen Linien unter Zug eingehend zu untersuchen, wurden folgende Zugversuche gemacht. Mehrere Bleche wurden poliert und untersucht, bis ein Kristall gefunden war, dessen Bitter-Linien praktisch senkrecht zueinander lagen, d. h. dessen Würfelfläche annähernd

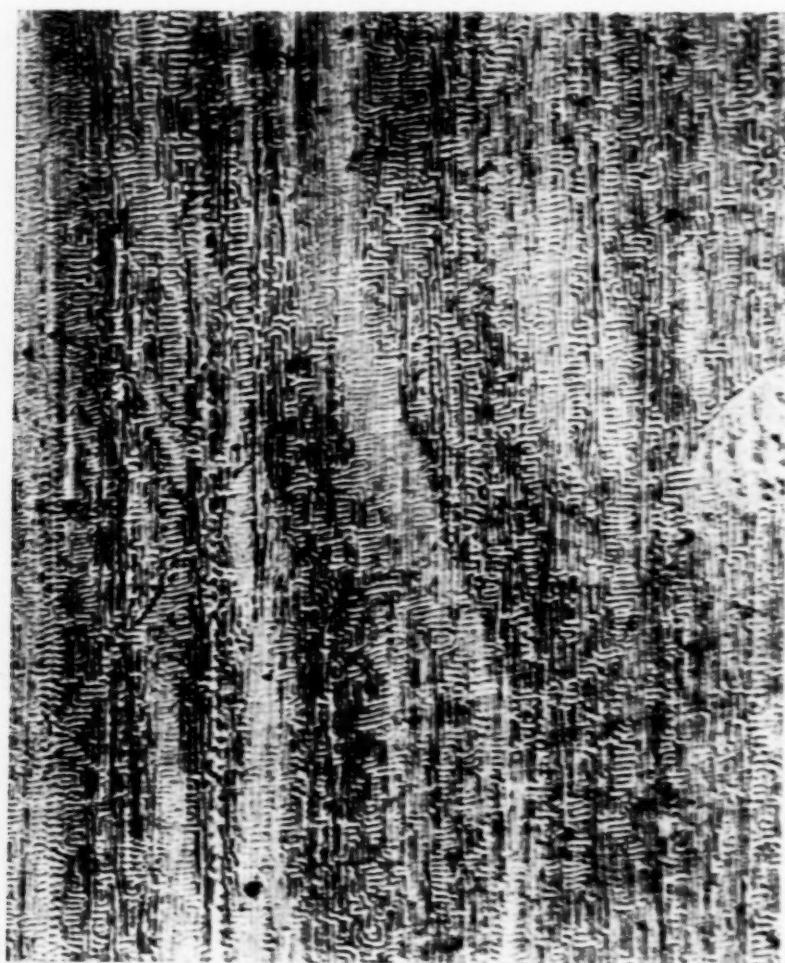


Fig. 6. Nach Quermagnetisierung. Ohne Zug. (90 mal vergrößert.)

mit der Oberfläche übereinstimmte, und der an solcher Stelle im Bleche lag, daß ein Streifen von 3 bis 4 mm Breite und 35 mm Länge parallel zu einer [100]-Richtung so geschnitten werden konnte, daß der zu untersuchende Kristall in seiner Mitte lag. Dieser wurde dann an seinen Enden zwischen den Klemmbacken eines Zugapparates befestigt. Der Betrag des Zuges konnte zwischen 0 und 25 kg/mm² durch eine Federwaage kontinuierlich während der Beobachtung variiert werden.

Vor Beginn der Zugversuche wurde der Kristall zwischen den Polen eines Elektromagneten parallel zur Oberfläche, aber senkrecht zu der

beim Längsrichtung des Streifens magnetisiert. Nach dieser Magnetisierung entstand das Bild in Fig. 6. Dann wurde der Zug in Stufen von 1 kg/mm^2 bis zu 8 kg/mm^2 gesteigert und bei jeder Stufe ein neues Tröpfchen Kolloid an-gebracht, ein Feld von ungefähr 1500 Ørstedt senkrecht zur Oberfläche eingeschaltet und die entstehende Figur photographiert. Die Fig. 7, 8 und 9

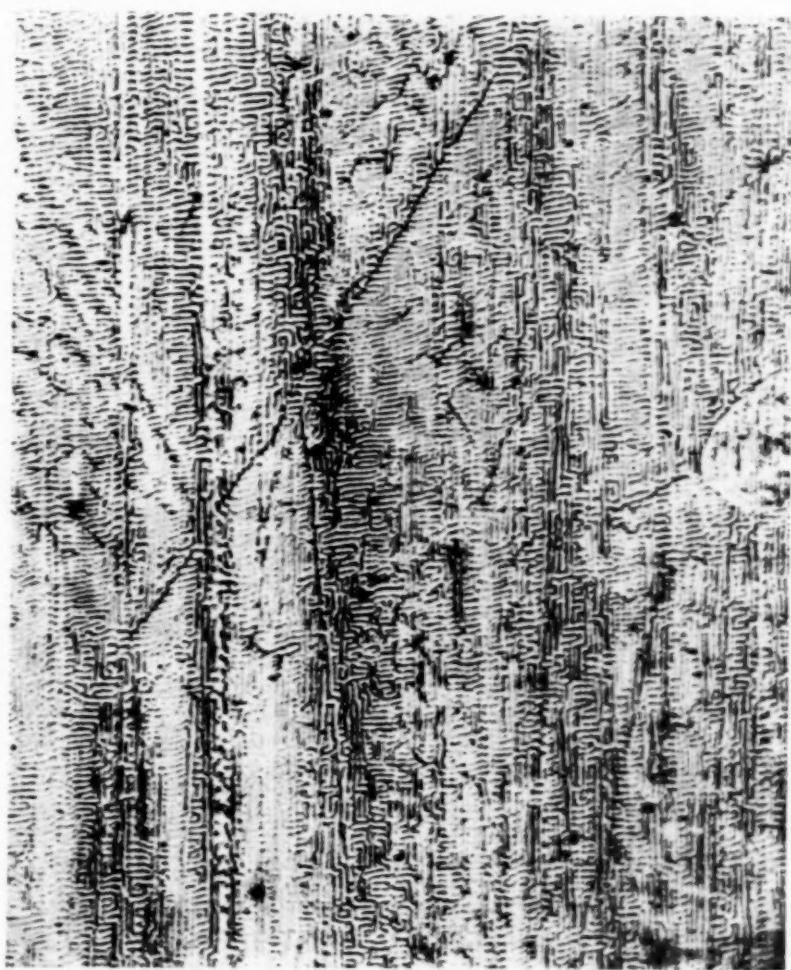


Fig. 7. Zugspannung 4 kg/mm^2 . (90 mal vergrößert.)

zeigen stets dieselbe Stelle im Kristall in einigen Stadien dieser Reihe. Eine genaue Betrachtung dieser Figuren läßt folgende Tatsachen erkennen:

1. Die Linien laufen entweder längs oder quer zur Zugrichtung. Daß sie nicht ganz senkrecht aufeinander stehen, kommt daher, daß die Oberfläche nicht ganz mit der Würfelebene des Kristalls übereinstimmte.
2. Die Linien treten immer an denselben Stellen auf, d. h. sie wandern nicht über die ganze Oberfläche. Ob eine Häufung von Fe_2O_3 -Teilchen an einer bestimmten Stelle auftritt, ist nur durch Kristalleigenschaften bestimmt und ist nicht abhängig von dem Betrag des Zuges oder des magnetischen Feldes.

3. Bei steigendem Zug ist deutlich zu sehen, wie die Linien parallel zur Zugrichtung verschwinden, und die senkrecht dazu zunehmen, bis bei einem Zuge von 7 bis 8 kg/mm² praktisch alle in dieser Richtung liegen.

4. Nach Ablassen des Zuges (Fig. 10) bleiben die Streifen wie unter hohem Zug.

5. Durch Quermagnetisierung können die Linien teilweise wieder parallel zur Zugrichtung gestellt werden (Fig. 11).



Fig. 8. Zugspannung 6 kg/mm². (90 mal vergrößert.)

6. Der ganze Prozeß kann so zyklisch nach Belieben wiederholt werden.

Diese ganze Versuchsreihe läßt sich folgendermaßen deuten unter der Annahme, daß die Bitterschen Streifen die Begrenzungen der Weiss-Heisenbergschen Bezirke darstellen. Unter einer Quermagnetisierung richtet sich der Magnetisierungsvektor der einzelnen Bezirke quer zur Längsrichtung des Stabes. Wenn nun ein Feld senkrecht zur Oberfläche eingeschaltet wird, verursacht das hervorgerufene Streufeld die Bitterschen

Linien, welche dann senkrecht zu der Magnetisierungsrichtung der einzelnen Bezirke laufen, d. h. parallel zur Länge des Stabes. Dies ist auch schon mehrfach in den früheren Arbeiten beobachtet worden.

Nach der Ausschaltung des magnetisierenden Querfeldes dreht sich wegen des großen Entmagnetisierungsfaktors ein erheblicher Teil der Bezirke wieder um 90° , entsprechend einer minimalen Energie des Ganzen. Dies ist der Zustand des ursprünglichen Bildes (Fig. 6).

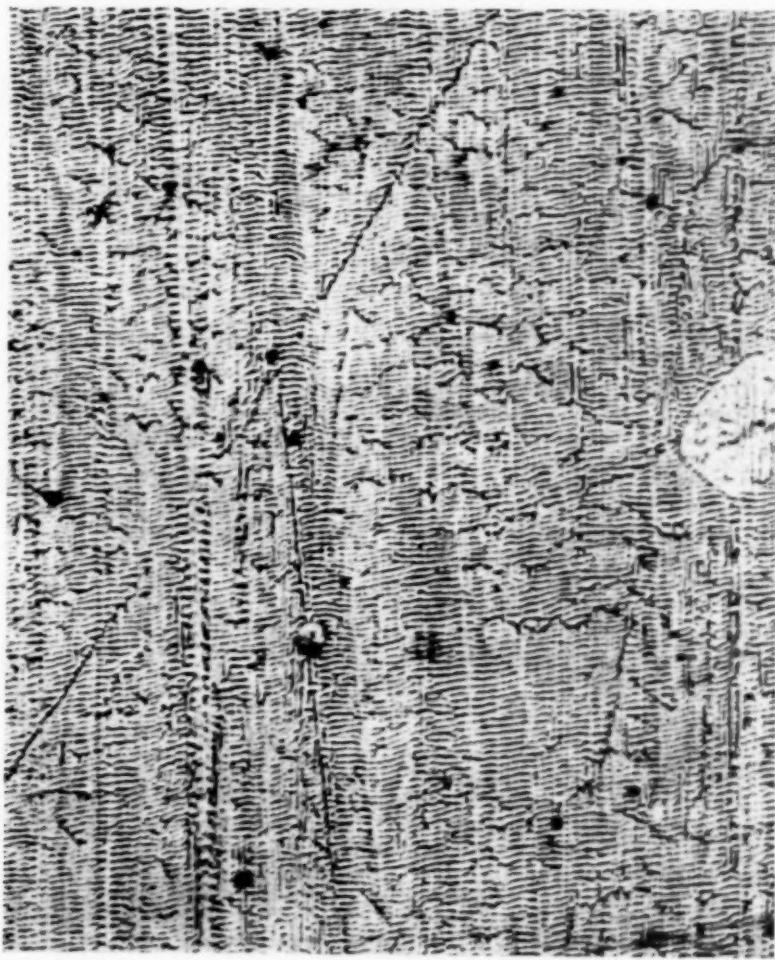


Fig. 9. Zugspannung 8 kg/mm^2 . (90 mal vergrößert.)

Mit wachsendem Zug klappen mehr und mehr von den noch vorhandenen quermagnetisierten Bezirken um 90° in eine Stellung des Magnetisierungsvektors parallel zur Zugrichtung, bis endlich bei einem Zug von etwa 8 kg/mm^2 alle Bezirke so eingestellt sind (Fig. 9). Die Wirkung des Zuges ist also identisch mit der eines äußeren Magnetfeldes in gleicher Richtung mit dem Unterschiede, daß parallel und antiparallel gestellte Lagen gleich häufig vorkommen unter Zug, während das nicht der Fall ist im Magnetfelde. Deswegen ändert sich auch die Figur bei der Entfernung des Zuges sehr

wenig (Fig. 10). Durch Wiedereinschalten des Querfeldes kann dann der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt werden (Fig. 11).

Aber man sollte auch diesen Zustand durch eine quergerichtete Zugrichtung erreichen können. Um dies zu prüfen, wurde so lange gesucht, bis ein günstig orientierter Kristall gefunden wurde, der zum Mittelpunkt eines Kreuzes gemacht wurde. Die beiden Arme des Kreuzes wurden in den

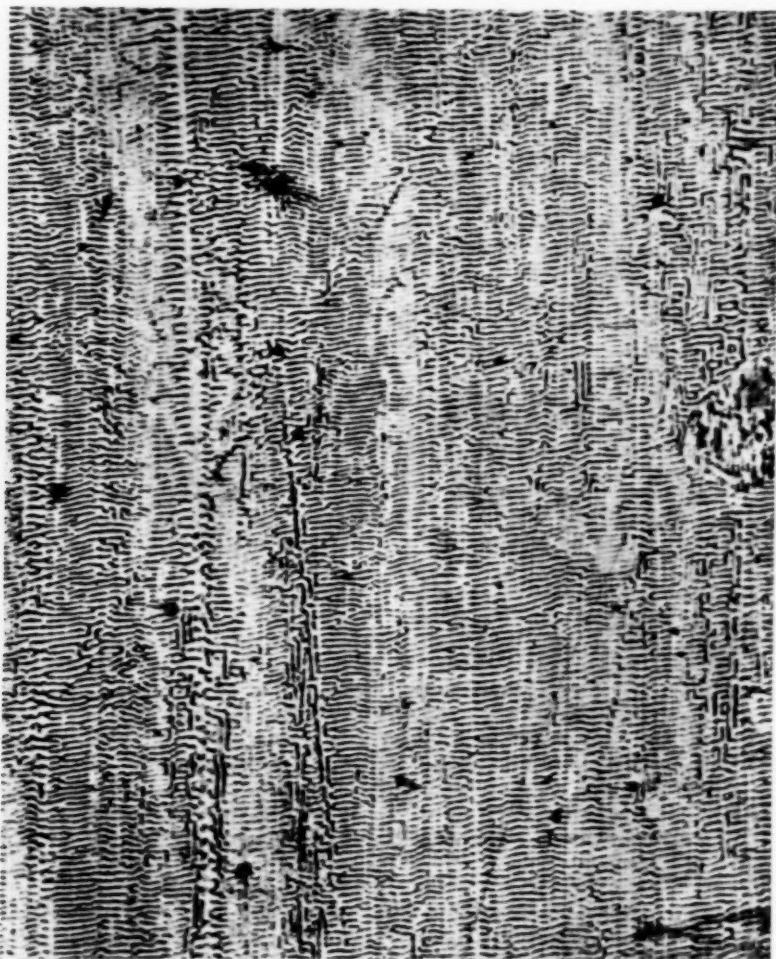


Fig. 10. Nach Abschalten der Zugspannung. (90 mal vergrößert.)

beiden Würfelkantenrichtungen ausgeschnitten. Auf diese Weise war es möglich, den Kristall erst in der einen und dann in der dazu senkrechten Richtung unter Zug zu setzen. Die Fig. 12, 13, 14 zeigen die Ergebnisse dieses Verfahrens, die sehr klar die Orientierungsänderung der Bezirke unter Zug darstellen. Während des Überganges von Fig. 12 zu Fig. 14 durch steigenden Zug in der N—S-Richtung wurde eine ganze Reihe von Aufnahmen gemacht, die wieder denselben Verlauf zeigten, wie er bei dem ersten Kristall beobachtet wurde. Man konnte sehen, wie die Umklappung an einzelnen Stellen anfing und dann allmählich weiter wuchs. — Ein Zug von

8 bis 9 kg/mm² war in diesem Falle auch notwendig, um praktisch alle Bezirke umzuklappen.

Diese Versuche geben einen anschaulichen Überblick über die inneren Spannungen in diesen Kristallen. Sobald die von außen angelegte Spannung die inneren Spannungen überwiegt, wird sich die Magnetisierungsrichtung in die des Zuges einstellen, wenn sie ursprünglich senkrecht dazu gerichtet



Fig. 11. Wieder quermagnetisiert. (90 mal vergrößert.)

war. Also könnte man das allmähliche Umklappen zu einer Analyse der inneren Spannungsverteilung benutzen und als Höchstwert für diese Spannungen die Zahl 8 kg/mm² angeben. Auch zeigt der Verlauf der Bilder, daß die inneren Spannungen hauptsächlich zwischen 4 bis 6 kg/mm² liegen. Das ist deutlich zu sehen aus Fig. 6 bis 9. Zwischen 0 bis 4 kg/mm² (Fig. 6 und 7) ändert sich die Lage der Streifen verhältnismäßig wenig. Die Hauptänderung tritt zwischen 4 bis 6 kg/mm² (Fig. 7 und 8) ein. Nur ein sehr kleiner Teil der Bezirke bedarf zum Umklappen eines Zuges höher als 6 kg/mm² (Fig. 8 und 9).



Fig. 12. Zugspannung 9 kg mm^2 \leftrightarrow . (70 mal vergrößert.)

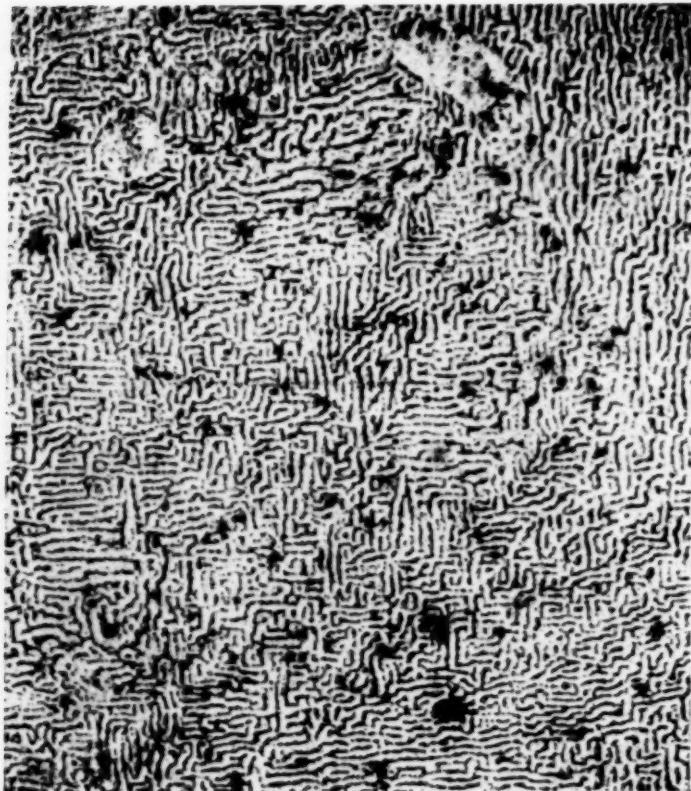


Fig. 13. Zugspannung Null. (70 mal vergrößert.)

Druckversuche. Wenn sich die Bezirke unter Zug parallel der Zugrichtung einstellen, dann sollten sie unter Druck sich senkrecht zur Druckrichtung einstellen. Um dies zu beweisen, wurde ein Biegungsversuch an einem Eiseneinkristall gemacht, worin gleichzeitig die Verhältnisse unter Druck und Zug beobachtet werden konnten. Eine (110)-Fläche wurde längs des Kristallstabes geschliffen und poliert. Die Hauptachse des Kristalls bildete einen Winkel von ungefähr 30° mit der Stabachse. Günstiger wäre es gewesen, wenn diese zwei Achsen dieselbe Richtung gehabt hätten, doch war solch ein Kristall nicht vorhanden. Bei der Biegung des Stabes senkrecht zu seiner Längsachse steht der eine Rand unter Druck, während der andere Rand unter Zug steht. Wenn man die Beobachtung nur auf die Randzonen beschränkt, sieht man deutlich, daß an der Druckseite sich die Streifen so bilden, daß sie möglichst parallel

zur Druckrichtung stehen, während sie sich am Zugrande möglichst senkrecht dazu einstellen. Zwischen den beiden Rändern ist die Figur ziemlich kompliziert, weil der Druck bzw. der Zug nur an den Rändern groß genug war, um die inneren Spannungen des Materials zu überwinden. Wenn man die Biegsungsrichtung des Stabes umkehrt, vertauschen sich die Seiten des Druckes und Zuges. Gleichzeitig vertauscht sich auch die Richtung der Streifen an den Rändern, wie man erwarten sollte.

Diese Versuche zeigen in ziemlich deutlicher Weise, daß es sich hier um die Weiss-Heisenbergschen Bezirke handelt. Unter hohem Felde, wie auch unter Zug und Druck, ist der Verlauf der Änderungen in den Figuren übereinstimmend mit der Theorie. Auch die Größenordnung der einzelnen Bezirke, die sich aus diesen Messungen als Würfel mit einer Kantenlänge von 3 bis 6 μ ergibt, ist in Übereinstimmung mit der von McKeehan und Elmore erhalten und mit der von den Barkhausen-Sprüngen berechneten.



Fig. 14. Zugspannung 9 kg/mm^2 . (70 mal vergrößert.)



Fig. 15. Legierung 40% Fe, 60% Cu, Eisenausscheidung. (115 mal vergrößert.)

Eine interessante Anwendung dieser Methode der Bitterschen Streifen ist die Untersuchung von Legierungen für ferromagnetische Ausscheidungsbestandteile. Man sollte auf diesen Teilen Niederschläge erwarten. Fig. 15 zeigt eine Legierung von 40% Fe—60% Cu, wo die Bitterschen Streifen an den Eisenteilchen zu erkennen sind. Dieser Fall ist nicht besonders interessant, weil die verschiedenen Teile durch ihre Farben schon ausgezeichnet sind; doch gibt es wohl zahlreiche andere Fälle, bei denen dies nicht der Fall ist. Hier könnte diese Methode als neues Hilfsmittel bei metallographischen Untersuchungen mit Vorteil Anwendung finden. Aber auch in der Fig. 15 ist es bemerkenswert, daß in manchen Eisenteilchen eine weitgehende Ordnung der magnetischen Bezirke an der Struktur der Streifen zu erkennen ist.

An dieser Stelle möchte ich Prof. Becker meinen herzlichen Dank aussprechen, der mich so freundlich in seinem Institut aufgenommen hat, und dessen dauernde Anregung und Hilfe ich dankbar anerkenne. Prof. Joos und Prof. Pohl möchte ich auch hier danken für die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Werkstätten und verschiedener Apparate aus ihren Instituten.

Göttingen, den 12. Mai 1937.

Es
Er
flü
Di
Wi
ko
die
Ve
vo
sch
Kü
Na

Ja
S.
zü
un
Th
geg
Ko
abo
Ric
me
sich
zu
ein
Ein
Me
die
zu

Über die Feinstruktur der D_{α} . *)

Von **Maria Heyden** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1937.)

Es wurden Feinstrukturmessungen an D_{α} in verschiedenen Rohrweiten eines Entladungsrohres unter Variation der Stromstärken und bei Kühlung mit flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff mit Hilfe eines Pérot-Fabry ausgeführt. Die Messungen ergaben einen Abstand der beiden starken Komponenten, dessen Wert dem aus der Diracschen Theorie berechneten bis auf $\sim 0,2\%$ nahekommt. Mit der für Intensitätsmessungen üblichen Genauigkeit stimmen auch die Intensitätsverhältnisse mit den von der Theorie angegebenen überein. — Von den fünf von der Theorie verlangten Übergängen waren in allen Fällen drei vorhanden; der vierte, dessen Nachweis der kleinen Intensität wegen besonders schwierig ist, nur in sechs Fällen. Für die fünfte Komponente, die selbst bei Kühlung mit flüssigem Wasserstoff der großen Linienbreite wegen von der Nachbarkomponente nicht getrennt werden kann, wurden Andeutungen festgestellt.

I. Einleitung.

Die Untersuchungen der Feinstruktur von H_{α} und D_{α} , die in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren gemacht worden sind (siehe Tabelle 1, S. 503), stimmen sowohl bezüglich der Komponentenabstände als auch bezüglich der relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten nur mäßig unter sich überein und weichen zum Teil von den Aussagen der Diracschen Theorie der Wasserstofffeinstruktur bis zu 10% ab. Dies hat dazu Anlaß gegeben, nach Gründen zu suchen, welche die von der Theorie geforderten Komponentenabstände modifizieren könnten¹⁾. Die Überlegungen scheinen aber zu zeigen, daß von Seiten der Theorie kein Grund besteht, an der Richtigkeit der „Sommerfeldschen Formel“ zu zweifeln, daß es vielmehr naheliegt, die aufgetretenen Diskrepanzen auf experimentelle Unsicherheiten bei der Abstandsbestimmung der Feinstrukturkomponenten zu schieben. Da sich auch gegen die einzige Arbeit, die in völliger Übereinstimmung mit der Theorie ist²⁾, vom experimentellen Standpunkt aus Einwände machen lassen (siehe S. 503, 508), so schien es geboten, neue Messungen unter möglichst einwandfreien Bedingungen zu machen, um die Frage der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment endgültig zu klären. Im folgenden soll über solche Messungen berichtet werden.

*) Gekürzte Dissertation der Technischen Hochschule Berlin.

¹⁾ K. Bechert u. J. Meixner, Ann. **22**, 525, 1935; J. Meixner, ebenda **23**, 371, 1935; **27**, 389, 1936. — ²⁾ Frank H. Spedding, C. D. Shane u. Norman S. Grace, Phys. Rev. **47**, 38, 1935.

II. Vergleich der Theorie mit den bisher gemachten Experimenten.

Die Feinstrukturanalyse wird am Wasserstoff besonders erschwert durch die Tatsache, daß selbst bei Temperaturen von 200°K die Dopplerbreite noch in die Größenordnung der Komponentenabstände fällt.

Die zur Beobachtung am besten geeignete Linie ist H_{α} bzw. D_{α} , das erste Glied der im sichtbaren Spektralgebiet liegenden Balmer-Serie. Der

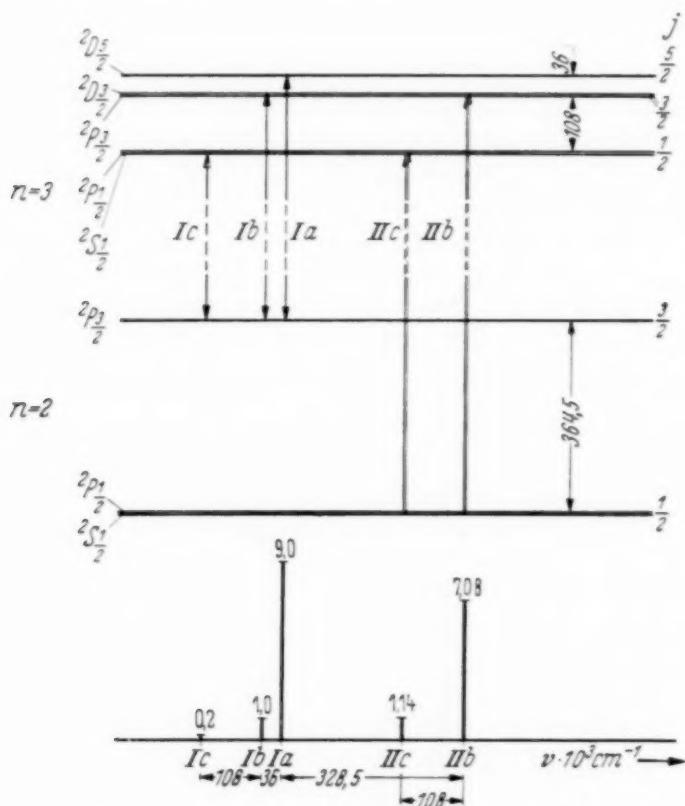


Fig. 1. Termschema und Aufspaltungsbild der H_{α} bzw. D_{α} .

Term eines Wasserstoffenergieniveaus der Hauptquantenzahl n , den man schon als Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung erhält, lautet:

$$T_0 = -R \frac{Z^2}{n^2}.$$

Die relativistische Dirac-Gleichung ergibt:

$$T = T_0 + T_1 = -R \frac{Z^2}{n^2} - R \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (1)$$

(R = Rydberg-Konstante, α = Feinstrukturkonstante, j = Gesamtdrehimpulsquantenzahl).

Charakteristisch für das Wasserstoffatom ist die Entartung bezüglich des Bahndrehimpulses: T ist nur abhängig von n und j , nicht aber von der

Bahndrehimpulsquantenzahl l . Die Werte mit gleichem j fallen nach der Diracschen Theorie exakt zusammen.

Fig. 1 gibt das Termschema der Linie H_α bzw. D_α mit den aus den Auswahlregeln folgenden erlaubten Übergängen; die Niveauabstände, die daraus folgenden Komponentenabstände und die theoretisch errechneten¹⁾ Intensitäten sind in Fig. 1 eingetragen.

Der Unterschied in den Kernmassen der beiden Wasserstoffisotope hat nur einen innerhalb der vorhandenen Meßgenauigkeit liegenden Einfluß auf die Komponentenabstände der H_α bzw. D_α , das Feinstrukturbild der D_α als Ganzes dagegen ist wegen der Massenabhängigkeit der Rydberg-Konstanten gegen das der H_α um $1,79 \text{ Å}$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben²⁾.

Der Kernspin, der nur eine unwesentliche Aufspaltung der betrachteten Terme hervorruft, beeinflußt die Größe der Abstände nicht meßbar³⁾.

Wegen des schon erwähnten Einflusses der Linienbreite wird man von vornherein erwarten, daß für die Messungen das schwere Isotop des Wasserstoffs sich als geeigneter erweist, da die Linienbreite bei gleicher Temperatur um einen Faktor $1/\sqrt{2}$ geringer ist als beim leichten. Die Komponente I_c (Fig. 1) müßte ihrer kleinen Intensität wegen nur unter sehr günstigen Bedingungen zu beobachten sein. Die Komponenten I_a und I_b zu trennen, ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen unmöglich, da selbst für schweren

¹⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV 1, S. 320. — ²⁾ Die Änderung der Rydberg-Konstanten mit der Masse berechnet sich aus:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\frac{m_{\text{el}}}{m_H} \left(\frac{1}{m_H} - \frac{1}{m_D} \right)}{1 + \frac{m_{\text{el}}}{m_D}} = 2,7 \cdot 10^{-4}.$$

Die Änderung eines Terms beträgt:

$$\delta T = \delta T_0 + \delta T_1 = -\delta R \frac{Z^2}{n^2} - \delta R \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right).$$

Für den Übergang $n = 3 \rightarrow n = 2$ der Grobstruktur ist:

$$\delta(\Delta T) = \delta R Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \Delta T \frac{\delta R}{R} = 4,13 \text{ cm}^{-1} \leftrightarrow 1,79 \text{ Å}.$$

Die Änderung des Termabstandes $2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$ beträgt:

$$\delta(\Delta T) = \delta R \frac{\alpha^2}{16} < 0,0001 \text{ cm}^{-1}.$$

— ³⁾ Selbst bei dem am stärksten aufspaltenden Term $2^2S_{1/2}$ dieser Linie beträgt der Abstand der Hyperfeinstrukturkomponenten nur $\sim 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für den leichten und $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für den schweren Wasserstoff.

Wasserstoff bei 100° K die aus einer Doppler-Verteilung errechnete Halbwertsbreite b noch $79 \cdot 10^{-3}$ cm $^{-1}$ beträgt, also merklich größer ist als der Abstand der beiden Komponenten selbst¹⁾. Man wird daher nur eine aus I_a und I_b resultierende Linie, im folgenden I_{a+b} genannt, erwarten dürfen, deren Maximum für sehr große Halbwertsbreiten mit dem Schwerpunkt der beiden Komponenten zusammenfällt, für kleinere jedoch zur Komponente I_a hinwandert (siehe S. 508, 512). II_b wird als deutliches Maximum auftreten, die Komponente II_c lediglich als Unsymmetrie an der langwelligen Seite von II_b , wenn man nicht durch tiefe Temperaturen und hohes Auflösungsvermögen die Linienbreite sehr herabsetzt. (Andere Ursachen der Linienverbreiterung werden später diskutiert werden.)

Die theoretischen Intensitätsverhältnisse sind:

$$I_a : I_b : I_c : II_b : II_c = 9,0 : 1,0 : 0,2 : 7,08 : 1,14.$$

Diese wurden in den verschiedenen bisher gemachten Untersuchungen nur dann mit einiger Genauigkeit beobachtet, wenn die Entladung in einem Wasserstoff-Helium-Gemisch (mit starkem He-Überschuß) brannte [Houston und Hsieh²), Gibbs und Williams³), Kopfermann⁴), Spedding, Shane und Grace⁵]), während bei Beobachtungen in Wasserstoff allein die Intensitätsverhältnisse druckabhängig sind derart, daß der Intensitätswert des Maximums von I_{a+b} sogar kleiner als der der Komponente II_b werden kann [Hansen⁶), Spedding, Shane und Grace⁷]⁸).

Tabelle 1 enthält die neueren an H_a und D_a gemachten Feinstrukturmessungen. [Die letzte Spalte gibt an, ob die schwache Komponente I_b mit ihrem theoretischen Wert eliminiert wurde ($II_b - I_a$) oder nicht ($II_a - I_{a+b}$)].

¹⁾ Unter der Halbwertsbreite b bezüglich der Doppler-Verteilung sei stets folgendes verstanden: Es ist

$$J = J_0 e^{-\frac{x^2}{b^2}}; \quad J = \frac{1}{2} J_0; \quad b = 2\tau\sqrt{\ln 2}.$$

— ²⁾ W. V. Houston u. Y. M. Hsieh, Phys. Rev. **45**, 263, 1934. — ³⁾ R. C. Gibbs u. R. C. Williams, ebenda **45**, 226 u. 475, 1934; **48**, 971, 1935. —

⁴⁾ H. Kopfermann, Naturwiss. **22**, 218, 1934. — ⁵⁾ Frank H. Spedding, C. D. Shane u. Norman S. Grace, Phys. Rev. **47**, 38, 1935. — ⁶⁾ G. Hansen, Ann. **78**, 558, 1925. — ⁷⁾ Frank H. Spedding, C. D. Shane u. Norman S. Grace, Phys. Rev. **47**, 38, 1935. — ⁸⁾ In der Dissertation von I. L. Snoek (Utrecht) wird diese druckabhängige Intensitätsanomalie so erklärt: Bei kleinem Eigen- oder Fremdgasdruck findet im wesentlichen Stoßanregung statt, wobei diejenigen Übergänge bevorzugt werden, die auch optisch „erlaubt“ sind, so daß stark selektiv angeregt wird. Bei höherem Druck besteht die Tendenz zur statistischen Verteilung.

Tabelle 1. Neuere Messungen an H_α und D_α .

	$\Delta r(H_\alpha)$ 10^3 cm^{-1}	$\Delta r(D_\alpha)$ 10^3 cm^{-1}	Messungen an
Hansen ¹⁾	316		$II_b - I_{a+b}$
Spedding, Shane u. Grace ²⁾	$328,4 \pm 5,6$	$327,1 \pm 3,9$	$II_b - I_a$
Kent, Tayler u. Hazel Pearson ³⁾	318		$II_b - I_a$
Houston u. Hsieh ⁴⁾	319,1		$II_b - I_a$
Gibbs u. Williams ⁵⁾	308	103	$II_b - I_a, II_b - II_c$
Gibbs u. Williams ⁵⁾		321	$II_b - II_c$
Kopfermann ⁶⁾		107	
		132	
		326	$II_b - I_{a+b}, II_b - II_c$
		105	

Die theoretischen Werte betragen [siehe Bethe⁷⁾]:

1. $I_a - II_b = 328,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$,
2. $II_b - II_c = 108 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$,
3. $II_b - I_{a+b} = 332,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Der letzte Wert ist mit Hilfe der theoretischen Intensitäten für den Grenzwert sehr großer Linienbreite errechnet. Für diesen Fall fällt nämlich das aus Superposition von I_a und I_b entstandene Maximum von I_{a+b} mit dem Schwerpunkt der beiden Komponenten zusammen (siehe S. 512). Für endliche Linienbreite dagegen wird, wie schon erwähnt, der Wert 3. entsprechend kleiner.

Bisher wurden Feinstrukturmessungen am Wasserstoff in den meisten Fällen am leichten Isotop ausgeführt. Der Wert des Abstandes $II_b - I_{a+b}$ ergab sich fast immer kleiner als der theoretische. Die Gründe für diese der Theorie gegenüber bestehende Diskrepanz können auf zu verschiedene sich überlagernde Effekte zurückgeführt werden, als daß man sie einer einzigen Ursache zuschreiben dürfte. In experimenteller Hinsicht darf man sicher erwarten, daß die Fehler an schwerem Wasserstoff der geringeren Linienbreite wegen kleiner werden. Tatsächlich kommen auch die Messungen an D_α [Kopfermann⁶⁾, Spedding, Shane und Grace²⁾] dem theoretischen Wert näher⁸⁾. Die Isolierung von II_c ist begreiflicherweise nur in den

¹⁾ G. Hansen, Ann. **78**, 558, 1925. — ²⁾ Frank H. Spedding, C. D. Shane u. Norman S. Grace, Phys. Rev. **47**, 38, 1935. — ³⁾ Norton A. Kent u. Lucien B. Tayler u. Hazel Pearson, ebenda **30**, 266, 1927. — ⁴⁾ W. V. Houston u. Y. M. Hsieh, ebenda **45**, 263, 1934. — ⁵⁾ R. C. Gibbs u. R. C. Williams, ebenda **45**, 226 u. 475, 1934; **48**, 971, 1935. — ⁶⁾ H. Kopfermann, Naturwiss. **22**, 218, 1934. — ⁷⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV 1, S. 320. — ⁸⁾ Es ist immerhin verwunderlich, daß die letztgenannten Autoren die beste Übereinstimmung mit der Theorie erzielt haben, obwohl sie durch Verwendung extrem kleinen Auflösungsvermögens ihres Interferometers (64 % Reflexionsvermögen) den Vorteil der kleineren Linienbreite bei D_α zum großen Teil aufgehoben haben. Auf Grund der im folgenden beschriebenen Erfahrungen scheint es sehr schwierig, unter solchen Bedingungen die Analyse des kom-

Arbeiten gelungen, in denen genügendes Auflösungsvermögen verwendet werden konnte [Gibbs und Williams¹⁾, Kopfermann²⁾].

III. Versuchsanordnung und experimentelle Ergebnisse.

In den im folgenden mitgeteilten Versuchen wurden Feinstrukturmessungen an schwerem Wasserstoff vorgenommen. Zur Verfügung standen 10 ccm 99,8%iges schweres Wasser, aus dem D₂ elektrolytisch unter konstantem Druck gegen Tetrachlorkohlenstoff als Sperrflüssigkeit entwickelt wurde. Um D₂ möglichst H₂-frei zu erhalten, wurden von den vorhandenen 10 ccm zunächst 6 ccm D₂O wegelektrolysiert; erst der aus dem Rest gewonnene Wasserstoff wurde zur Beobachtung verwendet. — Als Lichtquelle diente ein mit einem 3000 Volt-Transformator (sec. 600000 Ω) betriebenes Geissler-Rohr von 5,5 mm Innendurchmesser, dessen einer Teil zu einer besonders dünnwandigen Kapillare von 1 mm Innendurchmesser ausgebildet war. Die Stromdichten betrugen für die Kapillare etwa 0,15 Amp./cm², für den weiteren Rohrteil etwa 0,007 bis 0,01 Amp./cm², die Stromstärken 1 bis 4 mA. — Die Aufnahmen wurden sämtlich in Wasserstoff-Heliumgemischen³⁾ mit einem Druck von etwa 1 bis 3 mm Hg mit etwa 3 bis 5% D₂ gemacht.

Das Entladungsrohr konnte mit flüssiger Luft bzw. flüssigem Wasserstoff gekühlt werden. Die Belichtungszeiten betrugen durchschnittlich 1 Stunde. Für die photographischen Aufnahmen wurden hypersensibilisierte Agfa-Spektral-Rot-Rapid-Platten verwendet. Die Intensitätsmarken wurden nach der von Dorgelo⁴⁾ angegebenen Methode mit einem Zeiss-schen Pt-Stufenfilter gedruckt; die Belichtungszeit hierbei war jeweils die gleiche wie die der Feinstrukturaufnahme auf derselben Platte. Die dazu benutzte Lichtquelle war ein am gleichen Transformator liegendes Wasserstoffentladungsrohr. — Als Vorzerleger diente ein Zeiss-Dreiprismen-Spektrograph, als Interferometer ein Pérot-Fabry mit einem Reflexionsvermögen von etwa 94%. Die spektroskopische Anordnung war in einem von den Pumpen getrennten Raum aufgestellt.

Um ein möglichst großes Auflösungsvermögen zu erreichen, wurde die größte Zahl der Beobachtungen mit einem Etalonabstand von 8 mm aus-

plizierten Aufspaltungsbildes durchzuführen, vor allem den Untergrund zwischen den Linien, der auf diese Weise bevorzugt auftreten muß, richtig zu berücksichtigen. Dies gilt a fortiori für H_α.

¹⁾ R. C. Gibbs u. R. C. Williams, Phys. Rev. **45**, 221 u. 475, 1934; **48**, 971, 1935. — ²⁾ H. Kopfermann, Naturwiss. **22**, 218, 1934. — ³⁾ Das He wurde freundlicherweise von der Griesogen G. m. b. H. überlassen. — ⁴⁾ H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

geführt. (Bei diesem Etalonabstand liegt die Komponente II_b etwa in der Mitte eines durch zwei aufeinanderfolgende Ordnungen von I_{a+b} angezeigten Dispersionsgebietes, was sich bei der relativ großen Linienbreite als am günstigsten erwiesen hat.) Da der Spektrograph H_α und D_α nicht genügend trennte¹⁾, mußte also extrem reines D_2 (bezüglich H_2) verwendet werden, was mit einem 3 mm-Etalon kontrolliert wurde. Eine stark überexponierte Kontrollaufnahme dieser Art zeigt Fig. 2, auf der der leichte Wasserstoff zwischen den Ordnungen des schweren liegen müßte. Mit Hilfe von Intensitätsmarken ergab sich für den — auch an den He-Linien vorhandenen — Schleier zwischen den Ordnungen weniger als 1% der Maximalintensität. Solche Kontrollaufnahmen wurden des öfteren vor und nach den eigentlichen Feinstrukturaufnahmen gemacht.

Es wurden 33 Aufnahmen mit verschiedenen Stromdichten bei Kühlung in flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff mit 8 bzw. 9 mm Etalonabstand in verschiedenen Ordnungen ausgewertet. Aus Intensitätsgründen wurde die größere Zahl der Aufnahmen an der Kapillare gemacht.

Fig. 3 bis 6 zeigen Aufnahmen der Feinstruktur der D_α im weiten und engen Teil des Entladungsrohres bei Stromdichten von 0,008 bzw. 0,16 Amp./cm² bei Kühlung mit flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff. An allen Aufnahmen ist die schwache Komponente II_c sichtbar. Wegen der — infolge der kleineren Stromdichte — geringeren Linienbreite ist sie besonders deutlich an den Aufnahmen im weiten Rohrteil. Die Aufnahmen, bei denen das Entladungsrohr in flüssigem Wasserstoff gekühlt wurde, lassen die geringere Linienbreite gegenüber denen mit flüssiger Luftkühlung machen an dem steileren Intensitätsabfall der starken Komponenten und an dem zwischen den Ordnungen nahezu verschwindenden Untergrund erkennen.



Fig. 2. Aufnahme der D_α mit 3 mm Etalon (3fache Vergrößerung).

¹⁾ Bei schmalem Spalt betrug der Abstand H_α , D_α auf der photographischen Platte $\sim 0,2$ mm. Bei der zur Photometrierung notwendigen Spaltbreite von etwa 1 mm überlagerten sich also beide Linien praktisch vollständig.

Mit dem Zeiss'schen Mikrophotometer des astrophysikalischen Instituts Potsdam¹⁾) wurden die Aufnahmen photometriert. Die eine Seite der zentrumsnächsten Interferenzen wurde mit einer Vergrößerung 10 : 1 ($V = 10$) registriert; darauf wurde eine Ordnung daraus, ohne die Platte zu verschieben, mit gleichen Spaltdimensionen ($0,015 \cdot 0,4 \text{ mm}^2$) in einer stärkeren Vergrößerung ($V = 25$ bis 50) aufgenommen (Fig. 7 bis 8). Die dazugehörigen Intensitätsmarken sind auf jedem Blatt enthalten. Zur



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

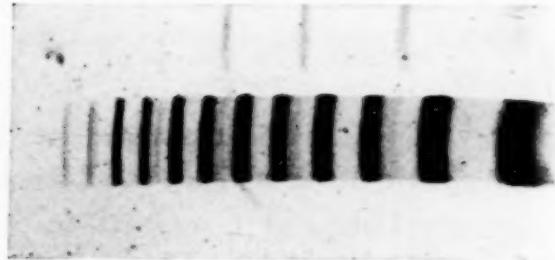


Fig. 6.

Fig. 3—6. Aufnahmen der D_α mit 8 mm Etalon (2fache Vergrößerung).

Fig. 3 und 4. Beobachtung an der Kapillare, Fig. 5 und 6 am weiten Rohrteil des Entladungsrohres, Fig. 3 und 5 mit flüssiger Luft, Fig. 4 und 6 mit flüssigem Wasserstoff gekühltes Entladungsrohr.

Photometrierung wurde auf Glasplatten linienparallel aufgezogenes, mit Millimeterteilung versehenes photographisches Registrierpapier verwendet.

IV. Auswertung der Aufnahmen.

Der nicht linearen Dispersion des Pérot-Fabry wegen mußten die Photometerkurven entzerrt werden. Dies geschah jeweils auf den Photometerblättern mit $V = 10$ nach der üblichen graphischen Methode. Die Entzerrungskurve wurde dann auf die entsprechende Ordnung mit $V = 25$ bzw. 50 übertragen, die so entzerrte Ordnung in 50 gleiche Teile eingeteilt und mit Hilfe der Schwärzungsmarken auf Intensitäten umgezeichnet (siehe Fig. 9). Nachdem die Plattenkornschwankungen durch eine glatte Kurve ausgeglichen waren, konnte zu jedem Teilpunkt der Intensitätswert abgelesen werden. Da die Aufnahmen vom Interferenzzentrum zum Rande

¹⁾ Das Mikrophotometer wurde liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Grotrian zur Verfügung gestellt.

hin einen abnehmenden Intensitätsverlauf zeigen, waren die Intensitätswerte mit Hilfe der Maxima entsprechend umzurechnen. Nach Normierung der Intensitätswerte auf die Maximalintensität der stärksten Komponente

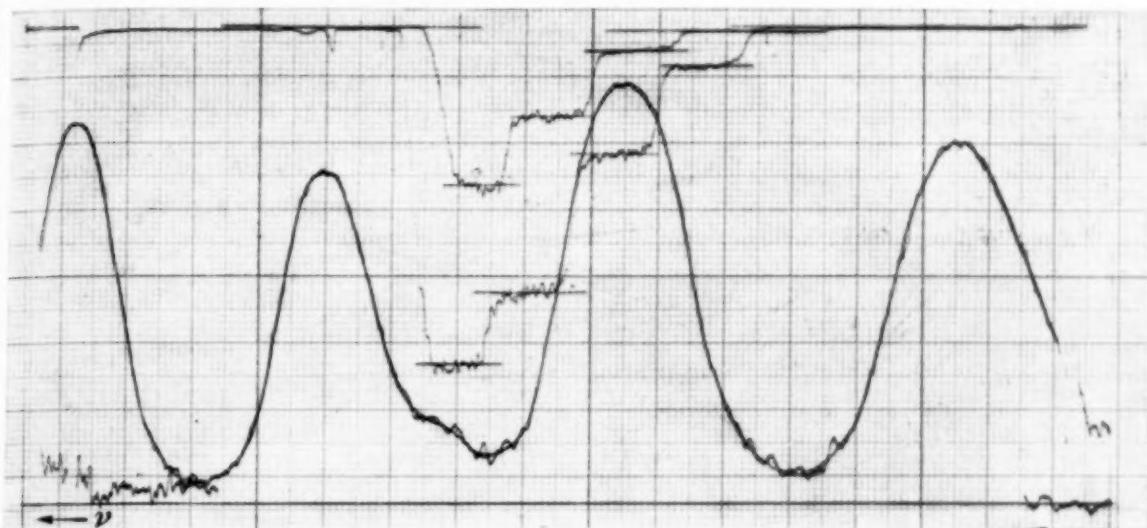


Fig. 7. Photometerkurve einer Aufnahme der D_{α} mit 8 mm Etalon an der Kapillare ($V = 30$).

I_{a+b} mit $J_m(I_{a+b}) = 10$ wurde der Intensitätsverlauf der betrachteten Ordnung im Format $200 \times 200 \text{ mm}^2$ gezeichnet (Fig. 9).

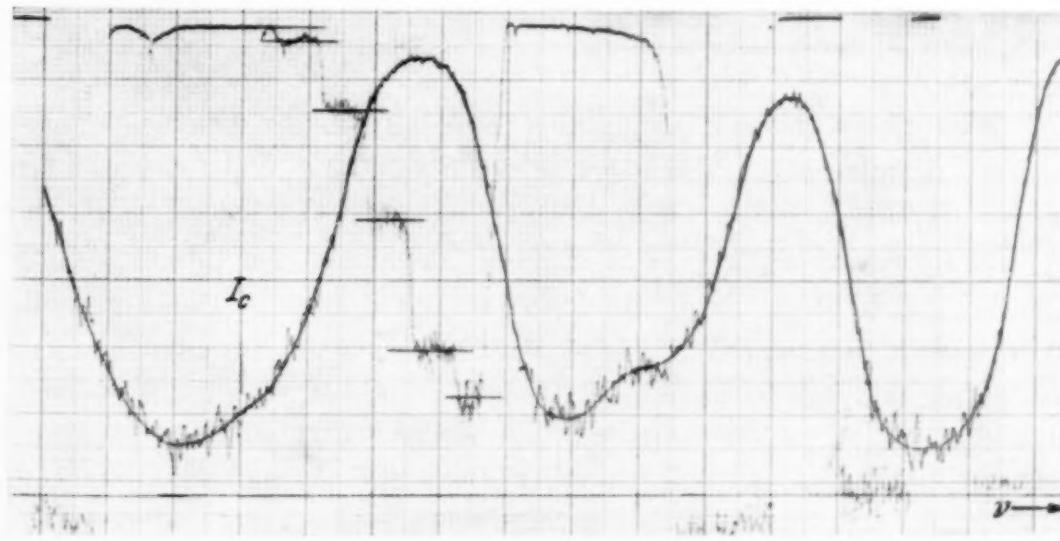


Fig. 8. Photometerkurve einer Aufnahme der D_{α} mit 8 mm Etalon am weiten Rohrteil ($V = 30$).

Zur Zerlegung des Linienbildes in die einzelnen Komponenten mußte zunächst der zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ordnungen auftretende Untergrund aufgeteilt werden, indem die Ordinate der Abszissenmitte zwischen dem Maximum von I_{H_b} und dem der darauffolgenden Ordnung

von I_{a+b} im Verhältnis der Maximalintensitäten geteilt wurde (Kurventeil A bzw. B, Fig. 9). Dies ließ sich des geringen Untergrundes wegen eindeutig durchführen.

Für die Analyse des Komplexes I_{a+b} wurde nicht wie bei den bisher gemachten Arbeiten anderer Verfasser (siehe Tabelle 1, S. 503) die theoretische Lage und Intensität von I_b benutzt, sondern aus dem experimentellen Tatbestand nach einem direkten Anhaltspunkt für die Existenz von

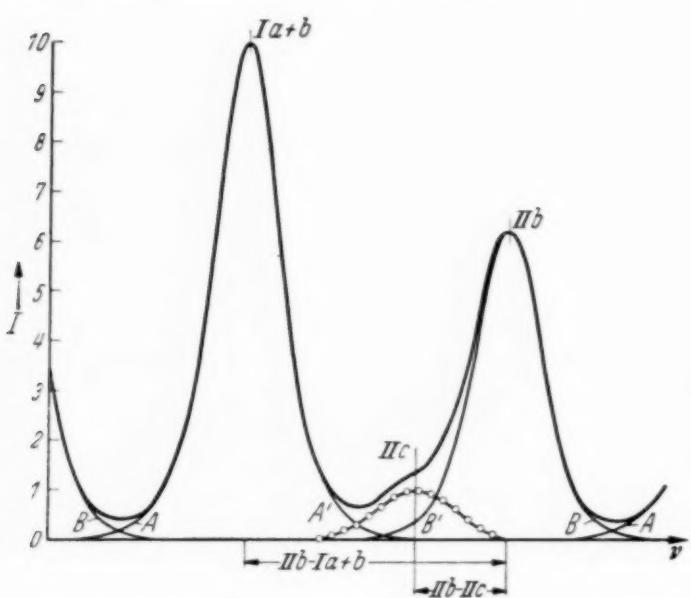


Fig. 9. Auf Intensitäten umgezeichnete und analysierte Photometerkurve der D_{ac} .

I_b gesucht. Es ergab sich für I_{a+b} beim Übergang vom oberen zum unteren Teil der Intensitätskurve stets ein schwaches Abwandern der Symmetrielinie um etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ nach langen Wellen bis zu einem festen Wert, um den die langwellige Seite umgeklappt wurde¹⁾ (so entsteht der Kurventeil A' , Fig. 9). In dieser Neigung der Symmetrielinie von I_{a+b} muß man

also einen klaren Hinweis dafür sehen, daß die von der Theorie geforderte schwache Komponente I_b vorhanden ist. Um ihre Lage und Intensität festzustellen, reichen die experimentellen Anhaltspunkte jedoch nicht aus.

Im Gegensatz zu I_{a+b} läßt sich die Aufteilung der Intensitätskurve für II_{b+c} (Fig. 9) in zwei Komponenten durchführen. Die kurzwellige Seite von II_b (Kurventeil B, Fig. 9) zeigt einen glatten Verlauf; man kann also annehmen, daß hier keine Überlagerung vorliegt. Um die Symmetrieebene von II_b zu finden, muß ihre kurzwellige Seite um eine solche Linie umgeklappt werden (Kurventeil B' , Fig. 9), daß die Restintensität unter Berücksichtigung des Beitrags von I_{a+b} eine symmetrische Linie ergibt (Analyse siehe Fig. 9)²⁾. Es zeigte sich bei der Analyse, daß durch die

¹⁾ Dies war deshalb notwendig, da bei kleinen Intensitäten die kurzwellige Seite von I_{a+b} bereits von II_c überlagert war. — ²⁾ Ein anderes als das hier angewandte Verfahren findet man z. B. bei Spedding, Shane u. Grace (Frank H. Spedding, C. D. Shane u. Norman S. Grace, Phys. Rev. **47**, 38, 1935), die für Komponente II_c den theoretischen Wert von Intensität und Abstand benutzen.

Symmetrieverteilung für II_c ihre Achse mit einer Genauigkeit von jeweils $\pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ festgelegt werden konnte. Eine geringe Verschiebung der Symmetrielinie von II_b ergab für II_c einen unsymmetrischen Verlauf. In fast allen Fällen erhielt man für II_c eine größere Linienbreite als für I_{a+b} und II_b (Diskussion siehe S. 517).

Mit Hilfe der Beziehung

$$\ln J - \ln J_0 = -\frac{x^2}{\tau^2}$$

wurde an einer größeren Anzahl von Aufnahmen untersucht, ob die beiden starken Komponenten eine Doppler-Verteilung besitzen. Im oberen Teil war diese Bedingung für II_b sehr gut erfüllt, während sich bei I_{a+b} bereits bei $2/3 J_0$ eine Abweichung im Sinne einer Verbreiterung zeigte. Im allgemeinen ergab sich für I_{a+b} eine größere Linienbreite als für II_b , was ebenfalls darauf hinweist, daß I_{a+b} aus zwei Komponenten besteht.

Die Analyse der Feinstrukturaufnahmen gestattete die Bestimmung der Komponentenabstände: $II_b - I_{a+b}$ und $II_b - II_c$, sowie die Verhältnisse der Maximalintensitäten $I_{a+b} : II_b : II_c$ und der (gemessenen) Halbwertsbreiten b_s .

Spalte 2 der Tabelle 2 enthält die gemessenen Intensitätsverhältnisse, Spalte 3 die Halbwertsbreiten b_s von I_{a+b} und II_b , Spalte 4 die für I_{a+b} , II_b und II_c gemessenen Abstände, abgelesen an ihren Maxima (I_{a+b}) bzw. Symmetrieachsen (II_b , II_c).

Auf einigen Aufnahmen geringer Schwärzung, die bei sehr kleinen Stromdichten in flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff gemacht wurden (Gruppe IV und V, Tabelle 2), zeigte sich eine weitere schwache Komponente, die ihrer Lage nach mit I_c [siehe Fig. 1 u. 8] zu identifizieren ist. Naturgemäß kann ihre Lage und Intensität nur ungenau bestimmt werden. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 2, Spalte 7 eingetragen. Der sich aus der Diracschen Theorie ergebende Wert des Abstandes $I_{a+b} - I_c$ beträgt, unter Annahme sehr großer Linienbreite, $140,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, während hier in genügender Übereinstimmung $138,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde.

V. Diskussion der Ergebnisse.

a) *Abstand der beiden Hauptkomponenten: $II_b - I_{a+b}$.* Die unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Werte von $II_b - I_{a+b}$ zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander und liegen sehr nahe bei dem theoretischen Wert von $332,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 2, Spalte 4). Der theoretische Wert ist, wie schon bemerkt für sehr große Halbwertsbreite

Tabelle 2. Komponentenabstände, Maximalintensitäten und Halbwertsbreiten

Gruppe	Nr.	1		2			3		4	
		Stromstärke mA	Stromdichte A/cm²	Maximalintensitäten			Halbwertsbreiten $b_g \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$		Komponentenab- $\Delta r \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	
				I_{a+b}	II_b	II_c	I_{a+b}	II_b	$II_b - II_c$	II_b
I	1	1,0	0,130	10	6,96	1,40	112,4	106,0	112,5	3,8
	2	1,1	0,143	10	6,60	1,15	117,3	100,4	107,8	3,0
	3	1,2	0,156	10	6,73	1,16	118,5	111,5	108,0	3,1
	4	1,25	0,163	10	7,25	1,45	120,3	100,0	107,8	3,2
	5	1,35	0,175	10	6,85	1,14	115,8	106,3	107,8	3,3
	6	1,4	0,182	10	6,95	1,33	128,1	117,3	110,9	3,4
	7	1,45	0,189	10	6,30	1,30	112,2	122,5	112,5	3,5
	8	1,55	0,201	10	6,20	1,40	106,8	109,8	107,8	3,6
		$\sim 0,16$		10	6,73	1,28			109,4	
					$\pm 0,33$	$\pm 0,13$			$\pm 2,2$	
II	9	1,0	0,130	10	7,60	1,69	125,0	125,0	110,0	3,6
	10	1,1	0,143	10	6,95	1,25	105,7	99,8	108,2	3,5
	11	1,1	0,143	10	6,90	1,25	107,5	104,0	111,7	3,6
	12	1,25	0,163	10	7,07	1,57	121,7	109,0	112,4	3,7
	13	1,25	0,163	10	6,70	1,69	138,1	123,1	108,2	3,7
	14	1,6	0,208	10	6,75	1,15	114,0	111,0	107,5	3,7
	15	1,6	0,208	10	6,60	1,25	114,0	111,6	108,2	3,8
	16	1,65	0,215	10	6,40	1,18	112,8	102,1	102,0	3,8
	17	1,65	0,215	10	6,50	1,66	122,0	121,4	111,0	3,8
		$\sim 0,17$		10	6,83	1,41			108,9	
					$\pm 0,36$	$\pm 0,23$			$\pm 3,1$	
III	18	1,65	0,215	10	6,25	1,30	95,0	95,3	107,8	3,0
	19	1,65	0,215	10	6,85	1,31	104,1	93,4	104,7	3,0
	20	1,9	0,227	10	6,97	1,15	98,4	104,8	110,1	3,0
	21	2,3	0,299	10	6,25	1,00	97,6	100,9	113,9	3,0
	22	2,5	0,325	10	6,28	1,11	100,4	102,9	104,7	3,0
	23	3,25	0,423	10	7,24	1,71	101,2	106,2	108,0	3,0
		$\sim 0,28$		10	6,64	1,26			108,2	
					$\pm 0,44$	$\pm 0,25$			$\pm 3,5$	
IV	24	1,4	0,0059	10	6,15	1,05	89,1	84,0	112,5	2,2
	25	1,5	0,0063	10	6,60	1,18	89,4	81,4	103,9	2,2
	26	1,75	0,0074	10	6,60	1,10	92,5	93,1	107,8	2,2
	27	1,8	0,0076	10	7,05	1,25	92,1	83,5	108,6	2,2
	28	2,2	0,0092	10	6,90	0,98	92,1	82,7	108,9	2,2
	29	2,25	0,0095	10	7,45	1,30	108,2	103,5	117,2	2,2
		$\sim 0,0076$		10	6,93	1,14			110,2	
					$\pm 0,32$	$\pm 0,11$			$\pm 4,7$	
V	30	2,0	0,0084	10	6,50	0,90	79,0	74,3	—?	3,2
	31	3,0	0,0126	10	6,50	1,00	86,5	83,9	109,4	3,4
	32	3,0	0,0126	10	6,45	0,90	81,4	74,5	107,8	3,4
	33	4,0	0,0168	10	6,60	1,07	77,4	86,8	105,5	3,4
		$\sim 0,0126$		10	6,51	0,97			107,6	
					$\pm 0,06$	$\pm 0,08$			$\pm 2,0$	

breiten der D_α unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

$I_b - I_{a+b}$ für $b_s \rightarrow \infty$	6		7		8		9		
	I_c		Theoretisch reduzierte Intensität		Etalon- Abstand mm	Kühlung	Feldstärke F Volt/cm		
	a) J_{\max}	b) $I_{a+b} - I_c$ $\text{J}_v \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$I_a : I_b : I_c$	$I_a : I_b : I_c$					
330,4			9 : 6,78 : 1,36		8	flüssige Luft	60—70		
329,0			9 : 6,41 : 1,12				(Kapillare)		
332,5			9 : 6,56 : 1,13						
328,9			9 : 7,04 : 1,41						
330,4			9 : 6,68 : 1,11						
333,5			9 : 6,80 : 1,30						
335,0			9 : 6,15 : 1,27						
332,0			9 : 6,05 : 1,37						
331,5 $\pm 2,2$			9 : 6,56 : 1,26 $\pm 0,34 \pm 0,12$		Mittelwerte mittlerer quadratischer Fehler				
332,3			9 : 7,46 : 1,68		9	flüssige Luft	60—70		
330,1			9 : 6,75 : 1,21				(Kapillare)		
331,8			9 : 6,71 : 1,22						
331,8			9 : 6,90 : 1,53						
332,3			9 : 6,56 : 1,66						
330,0			9 : 6,59 : 1,12						
330,9			9 : 6,44 : 1,22						
331,9			9 : 6,23 : 1,15						
332,3			9 : 6,37 : 1,63						
331,5 $\pm 0,9$			9 : 6,67 : 1,38 $\pm 0,36 \pm 0,24$		Mittelwerte mittlerer quadratischer Fehler				
335,4			9 : 6,06 : 1,26		8	flüssiger Wasser- stoff	60—70		
329,1			9 : 6,66 : 1,27				(Kapillare)		
334,6			9 : 6,76 : 1,12						
331,4			9 : 6,06 : 0,97						
331,4			9 : 6,10 : 1,08						
329,0			9 : 7,03 : 1,66						
331,8 $\pm 2,7$			9 : 6,45 : 1,23 $\pm 0,42 \pm 0,24$		Mittelwerte mittlerer quadratischer Fehler				
332,4	0,15	146,9	9 : 6,68 : 1,01		8	flüssige Luft	20—25		
330,9	0,20	137,5	9 : 6,34 : 1,13				(weiter Rohrteil)		
329,1	—	—	9 : 6,39 : 1,06						
330,8	—	—	9 : 6,80 : 1,21						
331,6	—	—	9 : 6,64 : 0,94						
334,5	—	—	9 : 7,25 : 1,26						
331,6 $\pm 1,8$			9 : 6,68 : 1,01 $\pm 0,33 \pm 0,12$		Mittelwerte mittlerer quadratischer Fehler				
333,3	0,18	140,6	9 : 6,20 : 0,86		8	flüssiger Wasser- stoff	20—25		
329,3	0,25	131,2	9 : 6,25 : 0,96				(weiter Rohrteil)		
330,5	0,30	127,2	9 : 6,20 : 0,86						
331,8	0,20	145,3	9 : 6,36 : 1,03						
331,2 $\pm 1,7$	0,21 $\pm 0,05$	138,1 $\pm 7,8$	9 : 6,25 : 0,93 $\pm 0,08 \pm 0,06$		Mittelwerte mittlerer quadratischer Fehler				

berechnet; für diesen Fall fällt das Maximum der aus Superposition von I_a und I_b entstandenen Komponente mit ihrem Schwerpunkt zusammen. Dieser liegt nach den Aussagen der Theorie um $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ von I_a entfernt (berechnet aus dem Intensitätsverhältnis $I_a : I_b = 9 : 1$ und dem Abstand $I_a - I_b = 36 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Bei kleiner Linienbreite wandert das Maximum von I_{a+b} zur Komponente I_a hin, und zwar um einen von der Linienbreite abhängigen Wert $x_m = x_m(b_s)$. Um x_m muß der bei kleiner Halbwertsbreite b_s gemessene Abstand $II_b - I_{a+b}$ geringer sein als der theoretische Wert. Will man also Experiment und Theorie vergleichen, so muß x_m für die jeweils vorliegende Halbwertsbreite bestimmt und zum gemessenen Wert addiert werden, der damit auf $b_s \rightarrow \infty$ reduziert ist. Die Werte x_m wurden für die gemessenen Halbwertsbreiten aus $b_s = f(x_m)$ graphisch ermittelt¹⁾; sie stehen in Tabelle 2, Spalte 5. [Die Halbwertsbreiten sind aus der Neigung der Geraden für $\ln J - \ln J_0 = -\frac{x^2}{\tau_2} = f(x^2)$ bestimmt und sind in Tabelle 2, Spalte 3 eingetragen.]

Die Reduktion der Abstände $II_b - I_{a+b}$ mit Hilfe von x_m ist in Spalte 6 durchgeführt; die Werte einzelner Gruppen sind arithmetisch gemittelt und der mittlere quadratische Fehler berechnet. Der theoretische Wert von $332,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ liegt stets innerhalb der Fehlergrenzen, die für die schmalen Linien der Gruppe IV und V kleiner werden. Ob der kleinen systematischen Abweichung eine Bedeutung zuzuschreiben ist, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Vielleicht deutet sich hier ein schwacher quadratischer Stark-Effekt an.

¹⁾ Der theoretische Intensitätsverlauf für $I_a + b$ ist — Doppler-Verteilung vorausgesetzt —:

$$J = J_{I_a} e^{-\frac{\xi^2}{\tau^2}} + J_{I_b} e^{-\frac{(\xi - \Delta)^2}{\tau^2}}; \quad \Delta = 36 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}; \quad J_{I_a} : J_I = 9 : 1. \quad (1)$$

Für das Maximum gilt: $J' = 0$, d. h.

$$\xi_m J_{I_a} e^{-\frac{\xi_m^2}{\tau^2}} + (\xi_m - \Delta) J_{I_b} e^{-\frac{(\xi_m - \Delta)^2}{\tau^2}} = 0. \quad (2)$$

Hieraus ergibt sich für $\xi_m = \xi_s - x_m$ und $b = 2 \sqrt{\ln 2}$:

$$b = 2 \sqrt{\ln 2} \left[\frac{\Delta^2 - 2\Delta(\xi_s - x_m)}{\ln \frac{\Delta - (\xi_s - x_m)}{\xi_s - x_m} - \ln \frac{J_{I_a}}{J_{I_b}}} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

wo $\xi_s = \frac{J_{I_b}}{J_{I_a} + J_{I_b}}$ die Schwerpunktskoordinate, x_m Verschiebung des Maximums gegen den Schwerpunkt.

Mit Hilfe der in Anm. 1, angegebenen Beziehungen kann die Komponente I_{a+b} in I_a und I_b aufgeteilt werden. Zugrunde wird gelegt: 1. Die Kenntnis der Maximalintensität und Lage von I_{a+b} und die Halbwertsbreite b_s aus dem Experiment. 2. der theoretische Wert des Intensitätsverhältnisses $I_a : I_b = 9 : 1$, der Abstand der beiden Komponenten und der aus diesen Werten mit Hilfe der gemessenen Halbwertsbreite berechnete Wert x_m (siehe Anm. 1, S. 512). Die an 15 Aufnahmen durchgeführte Zerlegung erfüllte mit großer Genauigkeit die gestellten Bedingungen. — Anschließend ist für alle Aufnahmen $J_m(I_a)$ berechnet und sämtliche Intensitätsverhältnisse auf $J_0(I_a) = 9$ bezogen (Tabelle 2, Spalte 8). Der Umrechnungsfaktor ist für jede Aufnahme ein anderer, da der Absolutwert $J_m(I_a)$ von der Halbwertsbreite abhängig ist¹⁾.

b) Halbwertsbreiten.

In Fig. 10 und 11 sind die Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen, und zwar getrennt für Kapillare und weites Rohr. Der Verlauf der Halbwertsbreite ist besonders für größere Stromstärken (≥ 2 mA), bei denen die Stromschwankungen während einer Aufnahme nur gering waren, eindeutig²⁾. Aus der gra-

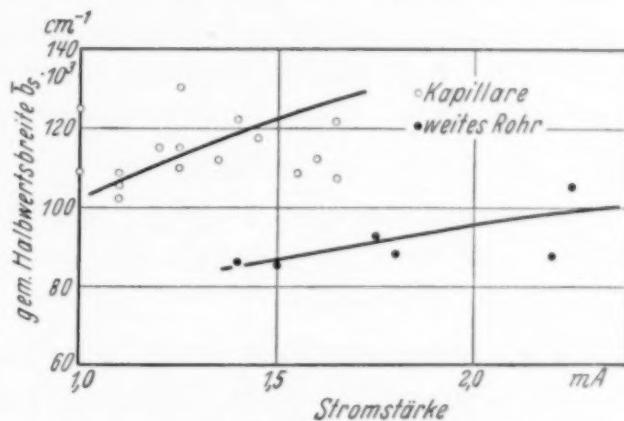


Fig. 10. Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Stromstärke bei Kühlung des Entladungsrohres in flüssiger Luft.

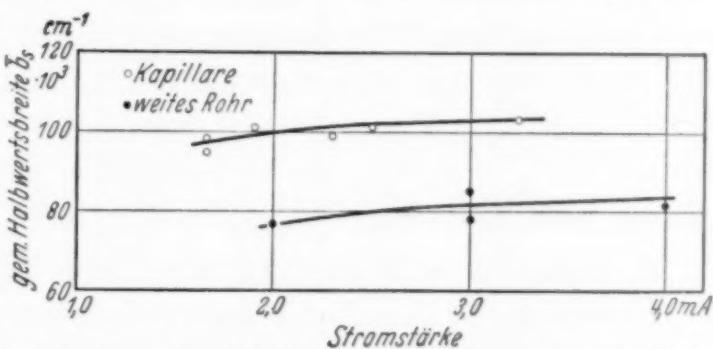


Fig. 11. Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Stromstärke bei Kühlung des Entladungsrohres in flüssigem Wasserstoff.

¹⁾ Aus dem Maximum $J_m(I_{a+b}) = J(\xi_m)$ und b_s bzw. τ lässt sich der Absolutwert der Maximalintensitäten von I_a und I_b mit Hilfe von Gleichungen (1) und (2) in Anm. 1, S. 512 berechnen nach:

$$J_m(I_a) = J_m(I_{a+b}) \cdot \frac{A - \xi_m}{A} \cdot e^{\frac{\xi_m^2}{\tau^2}}; \quad J_m(I_b) = \frac{1}{9} J_m(I_a).$$

²⁾ In einem solchen He-D₂-Gemisch, bei dem die eine Komponente (D₂) ständig aufgezehrt wird, hat es gewisse Schwierigkeiten, bei kleinen Stromstärken eine stabile Entladung aufrechtzuerhalten.

phischen Darstellung geht hervor, daß in dem benutzten Strombereich die Halbwertsbreiten derjenigen Aufnahmen, die unter gleichen Bedingungen gemacht wurden, nur wenig ansteigen, daß es aber eine wesentliche Rolle spielt, welcher Rohrteil (Stromdichte!) und welche Kühlung bei der Beobachtung benutzt worden ist.

Die besprochenen Halbwertsbreiten enthalten einen geringen durch die Apparaturbreite bedingten Beitrag, der vom Auflösungsvermögen des Pérot-Fabry abhängig ist. Nach dem üblichen Verfahren¹⁾ wurden die „scheinbaren“ gemessenen Halbwertsbreiten b_s für ein Reflexionsvermögen von 94% auf die wahren, einer Doppler-Verteilung entsprechenden Halbwertsbreiten b reduziert. Diese und die daraus berechneten Temperaturen sind in Tabelle 3 eingetragen.

Da ein elektrisches Feld infolge des Stark-Effektes einen Einfluß auf Komponentenabstände und Linienbreiten haben kann, wurden die Feldstärkenverhältnisse untersucht, zumal es sich zeigte, daß bei den Aufnahmen der Gruppe III, die an der Kapillare bei Kühlung mit flüssigem Wasserstoff gemacht wurden, im allgemeinen die einfache Komponente II_b eine größere Breite besaß als die Doppelkomponente I_{a+b} . Dies könnte erklärt werden, wenn die Feldstärke in der Kapillare so groß ist, daß die Verbreiterung durch linearen Stark-Effekt merklich wird. Im sehr schwachen elektrischen Feld, im Bereich des linearen Stark-Effektes, kann die Komponente II_b ($2\ ^2S_{1/2} - 3\ ^2P_{3/2}$, $2\ ^2P_{1/2} - 3\ ^2D_{3/2}$) wohl eine Verbreiterung zeigen, nicht aber I_a ($2\ ^2P_{3/2} - 3\ ^2D_{5/2}$), da bei letzterer im sehr schwachen Feld weder Anfangs- noch Endzustand aufspalten [Bethe²⁾].

Im zweiten Rohr ist die elektrische Feldstärke wegen des Verhältnisses der Durchmesser $1 : 5,5$ sicher kleiner als in der Kapillare. Zieht man zum Vergleich die im weiten Rohr in flüssigem Wasserstoff gemachten Aufnahmen heran, so zeigt sich hier keine Verbreiterung von II_b gegen I_{a+b} (Tabelle 2, Spalte 3, Gruppe III und V). Um die Verhältnisse zu klären, wurde ein dem Beobachtungsrohr genau gleichendes gebaut, bei dem oberhalb und unterhalb der Kapillare Sonden eingeschmolzen waren. Mit einem Kathodenstrahlzoszillographen³⁾ wurde die Feldstärke in Kapillare und weitem Rohrteil bestimmt.

¹⁾ H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927; **51**, 638, 1928; R. Minkowsky u. H. Bruck, ebenda **95**, 299, 1935. — ²⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV 1, S. 416. — ³⁾ Für die freundliche Überlassung des Kathodenstrahlzoszillographen sei dem Röhrenlaboratorium Telefunken bestens gedankt. — Die Feldstärkemessungen wurden bei Kühlung des Entladungsrohres in flüssiger Luft vorgenommen.

Tabelle 3. Wahre Doppler-Breiten der D_α und die ihnen entsprechenden Temperaturen unter den in Tabelle 2 angegebenen Versuchsbedingungen.

Gruppe	Nr.	Stromstärke mA	Stromdichte A/cm ²	Wahre Doppler-Breite $b (J_0/2)$ in 10 ³ cm ⁻¹		Temperatur T °K		
				I_{a+b}	II_b	I_{a+b}	II_b	
I	1	1,0	0,130	107,2	101,1	194	172	
	2	1,1	0,143	112,0	95,9	212	155	
	3	1,2	0,156	113,0	106,5	216	191	
	4	1,25	0,163	114,7	95,4	222	153	
	5	1,35	0,175	110,5	101,4	205	173	
	6	1,4	0,182	122,2	112,0	247	211	
	7	1,45	0,189	107,1	107,3	194	194	
	8	1,55	0,201	101,9	104,8	175	185	
		~ 1,3	~ 0,16			~ 208	~ 179	~ Mittelwerte
II	9	1,0	0,130	120,0	120,0	242	242	
	10	1,1	0,143	101,4	95,8	173	155	
	11	1,1	0,143	103,1	100,0	179	168	
	12	1,25	0,163	116,7	104,7	229	185	
	13	1,25	0,163	132,7	118,1	296	235	
	14	1,6	0,208	109,5	106,5	202	192	
	15	1,6	0,208	109,5	107,0	202	193	
	16	1,65	0,215	108,2	98,0	197	162	
	17	1,65	0,215	117,2	116,5	232	229	
		~ 1,4	~ 0,17			~ 217	~ 195	~ Mittelwerte
III	18	1,65	0,215	90,0	90,3	136	137	
	19	1,65	0,215	98,6	90,4	164	137	
	20	1,9	0,227	93,2	98,4	146	167	
	21	2,3	0,299	92,5	95,6	144	154	
	22	2,5	0,325	95,1	97,5	152	160	
	23	3,25	0,423	95,9	100,6	155	171	
		~ 2,2	~ 0,28			~ 149	~ 154	~ Mittelwerte
IV	24	1,4	0,0059	84,0	79,2	119	106	
	25	1,5	0,0063	83,0	76,8	116	129	
	26	1,75	0,0074	87,3	87,8	128	130	
	27	1,8	0,0076	86,9	78,7	127	104	
	28	2,2	0,0092	86,0	78,0	125	103	
	29	2,25	0,0095	102,0	97,5	175	160	
		~ 1,9	~ 0,0076			~ 132	~ 122	~ Mittelwerte
V	30	2,0	0,0084	73,6	69,3	91	81	
	31	3,0	0,0126	80,6	79,2	109	106	
	32	3,0	0,0126	75,9	69,5	97	81	
	33	4,0	0,0168	72,1	80,4	88	109	
		~ 3,0	~ 0,0126			~ 96	~ 94	~ Mittelwerte

Für die Kapillare ergaben sich Feldstärken von 60 bis 70 Volt/cm, für den weiten Rohrteil von 20 bis 25 Volt/cm. Die benutzten Stromstärken betrugen maximal 4 mA. Das nach Bethe¹⁾ berechnete, von den Elektronen im Mittel erzeugte Mikrofeld übersteigt sicher 1 Volt/cm nicht.

Berechnet man für ein Feld von F Volt/cm den Intensitätsverlauf der Komponente II_b aus der Superposition sämtlicher Stark-Effekt-Komponenten, von denen man jeder eine Doppler-Verteilung $J_0 e^{-\frac{x^2}{\tau^2}}$ zuschreibt, so zeigt die Resultierende eine größere Halbwertsbreite als die ungestörte Linie. Unter Berücksichtigung der Zeichenengenauigkeit von etwa 1,5% wurde eine Grenzbeziehung aufgestellt, die angibt, wie klein das elektrische Feld sein muß, damit eine Linie der Halbwertsbreite $b_s = 2 \tau \sqrt{\ln 2}$ nicht durch Stark-Effekt verbreitert erscheint. Sie lautet:

$$F < 1,07 \cdot 10^3 \cdot \tau, \quad \tau, b_s \text{ cm}^{-1}; F \text{ Volt/cm},$$

$$F < 0,64 \cdot 10^3 \cdot b_s.$$

An den Aufnahmen der Gruppen I und II wurden im Mittel Halbwertsbreiten von $b_s = 110 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Dies ergibt:

$$F < 70,5 \text{ Volt/cm}.$$

Die Bedingung ist also für die gemessenen Feldstärken von 60 bis 70 Volt/cm gerade noch erfüllt, nicht aber für Gruppe III, wo selbst für die resultierende Linie I_{a+b} die Halbwertsbreite nur $99 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Hier ergibt sich die kritische Feldstärke zu $F < 63,3 \text{ Volt/cm}$. Wenn man bedenkt, daß die Breite der Komponenten I_a und I_b sicher kleiner ist als die von I_{a+b} , würde sich eine noch kleinere Feldstärke ergeben, die vorhanden sein müßte, damit keine Verbreiterung auftritt. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, die Verbreiterung von II_b gegen I_{a+b} in diesem Falle auf Stark-Effekt zurückzuführen, da der Wert der kritischen Feldstärke im Bereich des gemessenen liegt, und die Verbreiterung zwar vorhanden ist, sich aber als klein erweist. Für Gruppe IV und V betrug die Feldstärke nur 20 bis 25 Volt/cm, so daß auch für die kleinsten Halbwertsbreiten $b_s = 74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ die Beziehung für die kritische Feldstärke mit $F < 0,64 \cdot 10^3 b_s$, d. h. $F < 47,3 \text{ Volt/cm}$, bei weitem erfüllt ist.

Wenn man für die Feldstärken in der Kapillare neben dem linearen Stark-Effekt den quadratischen berücksichtigt, der eine unsymmetrische Verschiebung der Terme für größere Feldstärken verursacht, so berechnen sich für Felder von 50 Volt/cm die Abstände $I_{a+b} - II_b$ und $II_b - II_c$ zu etwa $331 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $108,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Auch diese Werte stimmen

¹⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV 1, S. 380.

innerhalb der Fehlergrenze mit den gemessenen überein. Sicher sind die durch quadratischen Stark-Effekt hervorgerufenen Änderungen der Komponentenabstände zu klein, als daß sie sich — bei den angegebenen Fehlern — bemerkbar machen könnten.

c) *Komponente II_c* . Zur Festlegung der Komponente II_c wurde die Bedingung ihrer Symmetrie gestellt, die ein sehr scharfes Kriterium bot. Dabei ergab sich die Linie stets breiter als zu erwarten war; außerdem zeigte sich bei einem kleinen Teil der Aufnahmen eine Abflachung des Maximums und auf einigen wenigen Neigung zu einem Sattel. Zur Abstandsmessung der Linie wurde stets ihre Symmetrieachse benutzt.

Naturgemäß kann die Linie II_c , die sowohl nur kleine Intensität als auch auf den Aufnahmen kein deutliches Maximum besitzt, nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die starken Komponenten analysiert werden. Infolgedessen ist es verständlich, daß hier der mittlere quadratische Fehler maximal 4,3 % beträgt; der aus allen Werten gemittelte Abstand $II_b - II_c$ ist $108,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 2, Spalte 4). Auch die Maximalintensitäten stehen in genügender Übereinstimmung mit der Theorie.

Die zu große Breite der Linie II_c dürfte in der Hauptsache auf die sich hier besonders bemerkbar machende Apparatbreite (Dispersionsverteilung) zurückgeführt werden. Außerdem spielt es sicher eine Rolle, daß bei der Auswertung von Photometerkurven die Fehler für geringe Schwärzungen zunehmen. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der Verbreiterung auf linearen Stark-Effekt zurückzuführen ist, der nach der Theorie [Bethe¹⁾] gerade an dieser Linie besonders groß sein soll.

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Kopfermann im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin von Dezember 1935 bis Februar 1937 ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Kopfermann möchte ich für seine stete Förderung und Anregung besonders herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung des Spektralapparates gedankt.

Der flüssige Wasserstoff wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung gestellt. Herrn Präsidenten Stark sei hierfür der beste Dank ausgesprochen.

¹⁾ H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV 1, S. 416.

Über das Spektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot.

Von **Gösta W. Funke** und **Einar Lindholm** in Stockholm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1937.)

Es wird eine Zylinderlinsenanordnung beschrieben, mit welcher die Verfasser die Plattenbeleuchtung in einem großen Konkavgitter zu steigern versuchen. Die Belichtungszeit dürfte dadurch etwa um einen Faktor 10 verkleinert werden. Neun neue Banden im Rotationsschwingungsspektrum von Acetylen werden gefunden und analysiert. Einige früher bekannten Banden werden in großer Dispersion nochmals untersucht. Dadurch erhält man noch mehr Beispiele von Niveaus mit meßbarer Q -Aufspaltung. Die Ausmessung der Banden bei 7556 Å und 9600 Å ermöglichen eine sehr genaue Bestimmung des v_0 -Wertes der symmetrischen Deformationsschwingung. Es wird gezeigt, daß Intensitätsformeln, die von Dennison und anderen abgeleitet worden sind, für Acetylen nicht quantitativ gelten. Außerdem wird ein angenäherter Wert für die Arbeit berechnet, die zur Abtrennung eines Wasserstoffatoms nötig ist. Dieser Wert deutet darauf hin, daß eine Verfestigung der CH-Bindung beim Eintreten des freien Radikals CH in Moleküle wie C_2H_2 und HCN stattfindet.

Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung einer Reihe von Untersuchungen, die der eine von uns (Funke) über das Rotationsschwingungsspektrum von C_2H_2 im photographischen Ultrarot angestellt hat¹⁾.

Experimentelles. Die Absorptionsapparatur unterscheidet sich nur in der Hinsicht von der früher von Funke beschriebenen, daß das Rohr bis auf 13,6 m verlängert worden ist, und daß Anordnungen getroffen worden sind, um das Licht viermal durch das Rohr schicken zu können.

Es ist immer eine große Schwierigkeit gewesen, genügende Lichtintensität bei hohen Wellenlängen in einem großen Spektrographen zu erzielen. Prof. Hulthén hat daher den Verfassern vorgeschlagen, die Plattenbeleuchtung unseres Konkavgitters (6,5 m Eagleaufstellung) durch eine Zylinderlinsenanordnung zu steigern. Dieses Problem ist Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen²⁾.

Die einzige Methode, die eine Steigerung der Lichtintensität ohne wesentliche Verminderung des Auflösungsvermögens zu geben scheint, ist

¹⁾ G. W. Funke, ZS. f. Phys. **104**, 169, 1937. — ²⁾ E. Gehreke, ZS. f. Instrkde. **31**, 87, 1911; E. Gehreke u. E. Lau, Ann. d. Phys. **76**, 679, 1925; C. Runge und R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **45**, 13, 1927; O. Oldenberg, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 441, 1932; P. Laeroute, C. R. **194**, 1803, 1932; R. Jacquinot und A. Khamsavi, Rev. d'Opt. théor. et instr. janv. 1936

die, daß man die Zylinderlinse vor die photographische Platte setzt. Der Gewinn an Intensität beruht nämlich nicht auf der Aufhebung des Astigmatismus, wenn eine genügende Spaltlänge beleuchtet ist, sondern röhrt davon her, daß die Spektrallinie ein verkleinertes Bild des Spaltes wird.

Fig. 1 zeigt die Zylinderlinsenanordnung. Die zwei Linsen sind 50 mm breit und 150 mm lang und haben eine Brennweite von 285 mm. Die größte Dicke ist ~ 2 mm. Das Licht fällt senkrecht gegen die Linsen ein. Es ist sehr wichtig, daß die optischen Achsen der Linsen senkrecht gegen den Spalt

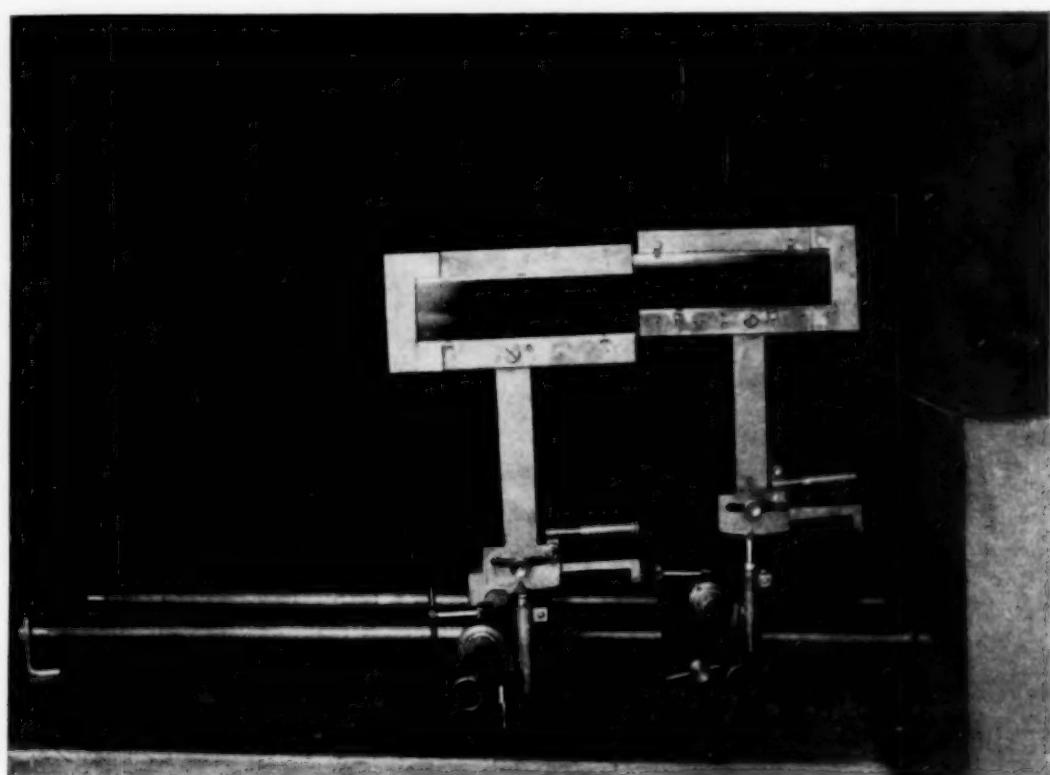


Fig. 1. Die Zylinderlinsenanordnung vor der Kassette des Konkavgitters.

und die Gitterfurchen stehen. Eine Verschiebung von $0,05^\circ$ von der richtigen Lage macht sich in einer Unschärfe der Linien bemerkbar. Die Einjustierung erfolgt mit der Mikrometerschraube (siehe Fig. 1).

Die Zylinderlinse verkürzt die Spektrallinien, übt aber auf die Breite der Linien beinahe dieselbe Wirkung aus wie eine planparallele Platte. Eine solche Platte mit der Dicke unserer Linse würde die Lage der maximalen Schärfe etwa $1/2$ mm weiter von dem Gitter wegschieben. Die oberen und unteren Kanten der Linse wirken dagegen wie eine unendlich dünne Platte, und die verschiedenen Zonen der Linse ergeben also zusammen dieselbe Unschärfe der Spektrallinie wie bei einer um 0,5 mm fehlerhaften Einstellung der Kassette, d. h. eine Unschärfe, die wegen des hohen Druckes



Fig. 2. Aufnahme der Bande 10162 Å mit Zylinderlinse.
Die Acetylenlinien sind wegen des hohen Druckes (1,6 Atm.) ziemlich breit, aber die Scharfe der Einstellung geht aus den Eisenlinien hervor. Links an der langwelligen Seite ist die Einstellung nahe stigmatisch. Die Keilform röhrt daher, daß die Platte nicht parallel der Linse steht. Auch die Eisenlinien sind mit Zylinderlinse aufgenommen.

im Rohr für unsere Zwecke belanglos ist. Die gewöhnliche Spektrographeneinstellung braucht also nicht verändert zu werden. Die Grobeinjustierung der Linsen wird mit einem Mikroskop gemacht, aber die Feineinjustierung muß photographisch erfolgen. Das Aussehen eines Spektrogramms geht aus Fig. 2 hervor.

Die neuen Banden. Die neuen Banden, die hier beschrieben werden sollen, verteilen sich auf alle drei Bandentypen, in die der eine von uns die Acetylenbanden eingeteilt hat¹⁾. Die Daten der Banden findet man in Tabelle 1 und 2.

Zu dem Typus 1 gehört die Bande 6849 Å. Daß sie nicht früher gefunden worden ist, beruht darauf, daß sie von der Bande 6839 Å überlagert ist, so daß die Auflösung eines großen Konkavgitters notwendig ist, um sie zu entdecken. Die Einordnung als $3_3 a, 2, 2_2 s$ scheint gesichert zu sein. $2_2 a, 2, 2_2 s$ ist früher bekannt und wie unten gezeigt wird, findet man sogar $2_2 s, 2, 2_0 a$. Der beobachtete v_0 -Wert stimmt mit dem nach den Formeln von Mecke und Ziegler²⁾ berechneten gut überein und der beobachtete B -Wert weicht nur wenig von der mit der Formel

$$B = B_e - \sum_i [\alpha_i (r_i + \frac{1}{2}) + \beta_i (r_i + \frac{1}{2})^2] \quad (1)$$

unter Verwendung der Konstanten $B_0 = 1,1764$, $\alpha_{CH} = \alpha_{CC} = 0,0051$, $\beta_{CH} = \beta_{CC} = 0,00028$, $\alpha_d = -0,0020$ berechneten ab. Diese Formel gibt praktisch exakte Übereinstimmung, wenn nur Valenzschwingungen angeregt sind; wenn Deformationsschwingungen aktiviert sind, sind die Abweichungen nicht größer als $0,003 \text{ cm}^{-1}$. Mit drei Konstanten kann man

¹⁾ G. W. Funke, ZS. f. Phys. **99**, 341, 1936.

²⁾ R. Mecke u. R. Ziegler, ebenda **101**, 405, 1936.

Tabelle 1. Wellenzahlen der Bandenlinien.

J	6441 Å		6849 Å		7388 Å	
	P	R	P	R	P	R
0						
1	15519,2					
2	516,7	15528,1				
3	513,4		14589,83	14606,00	13525,29	13541,39
4	510,9	531,7				
5	508,2		585,02 ü	610,04 ü	519,63	545,15
6	505,5	535,4		612,31		
7	502,7		579,34 ü	614,07	514,70	548,98
8	499,8	539,0		616,04	511,90	550,94
9	496,9		574,05	617,74	509,01	552,66
10	493,7	542,7	571,31	619,56	505,92	554,25
11	490,5		568,27	621,41	503,27	555,98
12	487,3	546,4	565,30	623,06	500,19	557,61
13	484,0		562,43	624,52	497,25	559,04
14	481,1	549,6	559,74		493,97	560,57
15			556,36	627,92 ü	490,90	561,99
16		552,13		629,33	487,76	
17			550,12 ü			
18						
19			543,91			

J	7556 Å		7852 Å		7865 Å	
	Q	R	P	R	P	R
0	13230,19 Kante			12737,32		
1						
2					12717,77	
3		13238,77		41,91		19,82
4		241,04		43,92		
5		243,00	12720,81	46,34	12698,80	24,29
6		245,34				26,42
7	228,29	247,02		50,70	97,73	28,49
8		248,89		52,86		30,53
9	227,36	250,81		54,84		32,59
10		252,44				34,63
11	226,33	254,16		58,85	83,19	36,65
12		255,85		60,84		38,66
13	225,21	257,47		62,94		40,63
14		259,07		65,01	75,13	42,68
15	223,73	260,47		67,01	72,36	44,50
16		261,92		69,23	69,70	46,34
17	222,20	263,27		70,70	66,83	48,25
18				72,67		50,26
19	220,68	265,88		74,66		51,92
20				76,23		53,79
21	218,75	268,16		78,40		55,47
22				80,49		57,25
23				81,89		58,85
24				83,97		60,76
25				85,37		62,18
26				86,94		
27				88,70		

J	8572 Å		9600 Å		9645 Å		
	P	R	Q	R	P	Q	R
0							
1							10369,45
2							
3		11672,22		10422,57	10357,74		73,97
4							
5		676,42		426,89	52,77		78,24
6							80,41
7	11645,97	680,55		431,01	47,59	10364,10	82,32
8		682,48			45,07		84,37
9		684,53	10412,58		42,35	63,64	86,41
10		686,70			39,64		88,29
11		688,34	412,25	438,80	36,96	62,98	90,20
12		689,86			34,21	62,62	92,10
13		691,95	411,58	442,26	31,49	62,27	93,90
14					28,61	61,83	95,80
15		695,39	410,89		25,76	61,43	97,58
16		697,11			22,80	60,98	
17		698,56	410,00		19,95	60,49	400,99
18					17,08	59,94	
19		701,81	408,97		14,01	59,44	
20					11,00	58,84	
21		704,69			08,03	58,29	
22							
23		707,18			01,71	56,93	
24							
25							54,86

J	10 092 Å	10 259 Å		11 007 Å		
	R	P	R	P	R	Q
0						
1		9742,25	9749,52		9089,63	
2						
3	9914,45	37,63	53,81	9078,39	93,95	
4		35,03		75,53	95,90	
5	18,78	32,71	58,30	72,52	98,21	
6	21,22	30,12		69,93	9100,43	
7	23,36	27,52	62,63	67,78	02,35	
8	25,78	24,96			03,96	
9	27,67	22,51	66,86	62,18	06,44	
10	29,82	19,76		59,61	08,29	
11	31,79	17,30		56,81	10,13	9083,17
12	33,83	14,51		54,08		
13	35,75	12,16		51,47	13,15	82,33
14	37,64	09,79		48,30		
15	39,75	06,78	80,13	45,50		81,55
16	41,59	04,17		42,70		
17	43,52		82,97	39,71		80,38
18	45,41			36,44		
19	47,01			33,40		79,50
20				30,22		
21	50,55			27,34		77,58
22						
23	53,72					76,91

also eine gute Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem B -Wert für etwa 30 Banden erzielen.

Tabelle 2. In dieser Arbeit behandelte Acetylenbanden.

λ	Oberer Term	v_{beob}	v_{ber}	B_{beob}	B_{ber}	Übergang
5425	$6_6 a, 0, 0$	18430,16	18424	1,1358	1,1357	$\Sigma_u - \Sigma_s$
5527	$5_5 a, 1, 1_1 s$	18088	18072			$\Pi_u - \Sigma_s$
5707	$5_5 a, 1, 0$	17518,79	17533	1,1386	1,1357	$\Sigma_u - \Sigma_s$
6408	$5_5 a, 0, 0$	15600,16	15600	1,1435	1,1439	$\Sigma_u - \Sigma_s$
6441	$5_5 a, 0, 1_1 s$	15521	15539	1,146	1,146	$\Pi_u - \Pi_s$
6629	$4_4 a, 1, 1_1 s$	15081	15169			$\Pi_u - \Sigma_s$
6849	$3_3 a, 2, 2_2 s$	14597,06	14618	1,151	1,148	$\Sigma_u - \Sigma_s$
7388	$3_3 a, 2, 0$	13532,40	13526	1,147	1,144	$\Sigma_u - \Sigma_s$
7556	$4_4 a, 0, 1_1 s$	13230,3	13240	1,150	1,153	$\Pi_u - \Sigma_s$
7671	$4_2 a, 0, 0$	13033,28	13034	1,1501	1,1515	$\Sigma_u - \Sigma_s$
7852	$1_1 s, 3, 6_6 a$	12732,67	12632	1,1643	1,1635	$\Sigma_u - \Sigma_s$
7865	$3_3 a, 1, 2_2 s$	12710,96	12704	1,156	1,156	$\Sigma_u - \Sigma_s$
	$2_2 s, 2, 4_2 a$		12709		1,160	
8485	$3_1 a, 1, 0$	11782,85	11781	1,1514	1,1515	$\Sigma_u - \Sigma_s$
8572	$2_2 s, 2, 2_0 a$	11663,28	11632	1,156	1,156	$\Sigma_u - \Sigma_s$
8600	$3_1 a, 0, 1_1 s$	10413,54	10409	1,158	1,1606	$\Pi_u - \Sigma_s$
9645	$3_3 s, 0, 1_1 a$	10364,8	10351	1,1587	1,1606	$\Pi_u - \Sigma_s$
10092	$2_0 s, 1, 2_0 a$	9905,7	9921	1,162	1,163	$\Sigma_u - \Sigma_s$
10259	$2_2 s, 1, 2_0 a$	9744,59	9709	1,166	1,163	$\Sigma_u - \Sigma_s$
10894	$2_2 s, 1, 1_1 a$	9176,9	9147			$\Pi_u - \Sigma_s$
10107	$2_2 a, 1, 1_1 s$	9085	9087	1,158	1,161	$\Pi_u - \Sigma_s$

Die Bande bei 7388 Å wird als $3_3 a, 2, 0$ eingeordnet. Wie Fig. 3 zeigt, ist diese Bande der alleinige Vertreter der Gruppe $v, 2, 0$. Sie bildet jedoch wie die gestrichelte Linie andeutet, das letzte Glied der Reihe $3_3 a, 0, 0$, $3_3 a, 1, 0$ und $3_3 a, 2, 0$. $2_2 a, 2, 0$ würde in dem Gebiet der H₂O-Bande zwischen 9200 und 9700 Å liegen, ein Gebiet, wo schwache Banden sehr schwer zu entdecken sind. $1_1 a, 2, 0$ würde in das kurzwellige Wärmegebiet fallen. Es dürfte angebracht sein, hier hervorzuheben, daß verschiedene Gebiete im Acetylenspektrum sehr verschieden genau untersucht worden sind. Das kurzwelligste Gebiet unterhalb 5500 Å ist mit nahe 100 Meter-

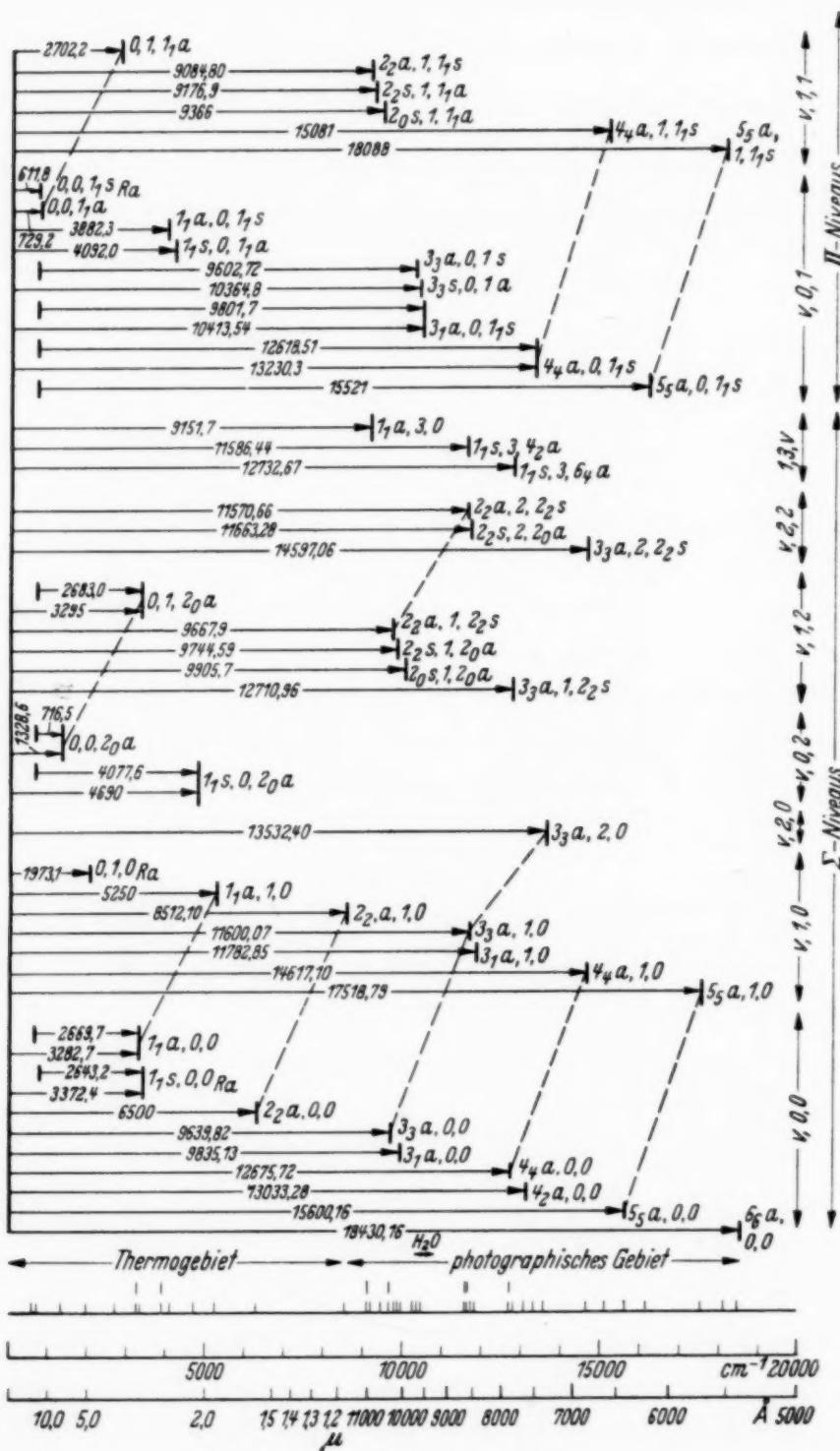


Fig. 3. Die Kernschwingungsniveaus im Rotationschwingungsspektrum von Acetylen.

Die Figur ist unten mit zwei Skalen in \AA und cm^{-1} versehen. Im Thermogebiet ist statt \AA μ benutzt worden. Man findet unten auch eine Zusammenstellung sämtlicher Niveaus, nach Wellenzahlen geordnet. Die Bande $2643,2 \text{ cm}^{-1}$ hat als unteren $0, 0, 1, a$; alle übrigen Banden gehen entweder vom Normalzustand oder von $0, 0, 1, s$ aus.

atmosphären durchsucht worden¹⁾), auch zwischen 5500 und 9200 Å können keine jetzt noch unbekannte Banden von einigermaßen starker Intensität liegen. Oberhalb des H₂O-Gebietes muß man sich auf kürzere Absorptionsstrecken beschränken. Sehr schlecht untersucht ist weiter das kurzwelligste Wärmegebiet. Es ist daher nicht zu verwundern, daß es mehrere Fälle gibt, wo höhere Oberschwingungen bekannt sind, aber die niedrigeren fehlen.

An der kurzweligen Seite der Bande 7887 Å finden wir eine Bande mit Nullage bei 7852 Å. Die Bande hat im Vergleich mit den anderen Banden in diesem Spektralgebiet einen sehr großen *B*-Wert, was von hoch angeregten δ-Schwingungen verursacht sein muß. Man kann im Zweifel sein, ob die Deutung 1₁ s, 3, 6₄ a oder 2₂ s, 2, 4₂ a die richtige ist. Für die erstere spricht die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem *B*-Wert, aber der berechnete v_0 -Wert stimmt sehr schlecht. Die zweite Einordnung wird dadurch gestützt, daß die v_0 -Werte weit besser übereinstimmen, aber die *B*-Werte unterscheiden sich dann allzu stark. Die Frage der endgültigen Einordnung muß wohl offen bleiben, bis eine sichere Theorie für die Berechnung der v_0 -Werte aus Deformationsschwingungen geschaffen worden ist. Wie Childs und Jahn²⁾ gezeigt haben, ist dies noch nicht der Fall. Die Theorie von Mecke³⁾ in dieser Hinsicht ist auf zu grobe Approximationen aufgebaut, experimentell zeigt sich dies auch darin, daß die Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem v_0 -Wert für die Deformationsschwingungen im allgemeinen weit schlechter ist als für die Valenzschwingungen.

Wir haben weiter eine Gruppe von drei Banden gefunden, die an dem kurzweligen Ende der drei starken Banden 8618, 10162 und 10372 Å liegen. Diese Lage macht es wahrscheinlich, daß sie in irgendeiner Beziehung zu den erwähnten starken Banden stehen. Im Acetylenspektrum gilt die zufällige Beziehung, daß $\omega_{\text{CH}} = \omega_{\text{CC}} + 2\omega_{\delta}$ ist, wobei ω die Wellenzahlen der Normalschwingungen bedeuten. Wegen dieser Beziehung sind die Banden 2₂ a, 2, 2₂ s und 2₂ a, 1, 2₂ s schon früher in der Nähe von 8618 bzw. 10372 Å gefunden worden. Die entsprechende Bande für 10162 Å kann nicht entstehen, weil die Gleichung (4) in der Arbeit von Mecke und Ziegler⁴⁾ für $v = 2$ (antisymmetrische CH-Schwingungen) nur $\Delta v = 0$

¹⁾ Zum Vergleich kann erwähnt werden, daß Levin und Meyer (Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928) bei Untersuchungen zwischen 2 μ und 15 μ 8 cm Absorptionsstrecke benutzt haben. — ²⁾ W. H. J. Childs und H. A. Jahn, ZS. f. Phys. **104**, 804, 1937. — ³⁾ R. Mecke, ebenda **99**, 217, 1936. —

⁴⁾ R. Mecke und R. Ziegler, ebenda **101**, 405, 1936.

gibt. Die drei neuen Banden werden dann als $2_2 s, 2, 2_0 a$, $2_0 s, 1, 2_0 a$ und $2_2 s, 1, 2_0 a$ gedeutet. Es ist zu bemerken, daß die oben zitierten Gleichungen für die symmetrische CH-Schwingung eine Gleichung zweiten Grades ist, und in Übereinstimmung damit entsteht in diesem Falle auch eine Bande, die $3_1 a, 0, 0$ entspricht. Die drei hier besprochenen Banden haben ihre Nullagen bei 8572, 10092 und 10259 Å.

Zu den Banden Typus 2 gehören die bei 5527 und 6629 Å gefundenen Q -Zweige. Die Banden können kaum anders als $5_5 a, 1, 1_1 s$ bzw. $4_4 a, 1, 1_1 s$ gedeutet werden, aber die Deutung wird unter Vorbehalt gegeben, denn die Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem r_0 -Wert ist zwar im ersten Falle gut, aber im letzten Falle reichlich schlecht.

In einer Arbeit über die Nomenklatur bei den Spektren mehratomiger Moleküle hat Mulliken¹⁾ für die Quantenzahl des Drehimpulses um die

Tabelle 3. Die Q -Aufspaltungskonstante.

Niveau	$0, 0, 1_1 s$	$2_2 a, 1, 1_1 s$	$3_3 a, 0, 1_1 s$	$3_1 a, 0, 1_1 s$	$4_4 a, 0, 1_1 s$			$3_3 s, 0, 1_1 a$
Banden		11007 Å	10410 Å	9600 Å	7923 Å	7556 Å	Mittel	9645 Å
k	0,0059	0,0059	0,0067	0,0084	0,0067	0,0059	0,0061	0,0038

Figurenachse, die in Zusammenhang mit entarteten Schwingungen entsteht, die Bezeichnung Q vorgeschlagen. In Übereinstimmung hiermit benutzten wir für die von dem einen von uns²⁾ gefundene Aufspaltung der Rotationsniveaus die Bezeichnung Q -Aufspaltung. Die genaue Ausmessung der Banden 7556, 9600, 9645 und 11007 Å erlaubt die Berechnung dieser Aufspaltung wie Fig. 4 zeigt. Die Annahme, daß die Aufspaltung J ($J + 1$) proportional sei, wird bestätigt. Tabelle 3 zeigt die Proportionalitätskonstanten für verschiedene Schwingungen. Man sieht, daß die antisymmetrische Querschwingung einen anderen Einfluß auf die Q -Aufspaltung als die symmetrische hat. Durch Vergleich der Niveaus $3_3 s, 0, 1_1 a$ und $3_3 a, 0, 1_1 s$ findet man, daß im letzteren Falle die Aufspaltung weit größer ist. Auch der Wert von l_1 übt eine gewisse Einwirkung aus, wie ein Vergleich der k -Werte der Zustände $3_3 a, 0, 1_1 s$ und $3_1 a, 0, 1_1 s$ lehrt. Zu erwähnen ist schließlich, daß die Q -Aufspaltung von der Schwingungsquantenzahl der CH-Schwingung praktisch unabhängig ist.

¹⁾ R. S. Mulliken, Journ. Phys. Chem. **41**, 159, 1937. — ²⁾ G. W. Funke, ZS. f. Phys. **99**, 341, 1936.

Bei 10894 liegt ein Q-Zweig, den wir als $2_2 s, 1, 1_1 a$ deuten.

Einen neuen Vertreter der Banden des Typus 3 haben wir bei 6441 Å gefunden. Diese Bande macht es noch mehr zweifelhaft, daß die oben diskutierte Einordnung der Q-Zweige bei 5527 und 6629 Å wirklich richtig ist. Es zeigt sich nämlich, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von dem Normalzustand zu einem Zustand mit einer angeregten Querschwingung, kleiner ist als zwischen dem Schwingungsniveau $0, 0, 1_1 s$ und dem oberen Zustand mit derselben angeregten Querschwingung. Obwohl die Besetzungszahl des unteren Zustandes der Bande 6441 Å wenigstens 20mal kleiner als im Normalzustand ist, tritt die entsprechende Bande des Typus 2 nicht auf.

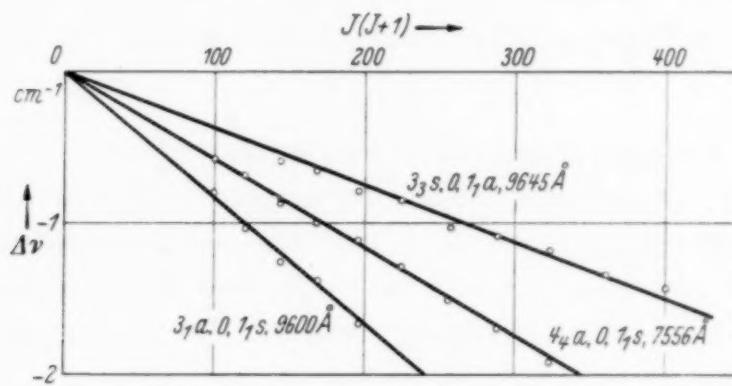


Fig. 4. Q-Aufspaltungskurven.
Das Kreuz gehört der Bande 11007 Å.

Dies zeigt, daß es für die Übergangswahrscheinlichkeit von der größten Bedeutung ist, daß die Schwingungsart während des Übergangs nicht geändert wird. Wenn eine Querschwingung im oberen Zustand angeregt ist, muß eine solche schon im unteren Zustand vorhanden sein, wenn einigermaßen starke Absorption stattfinden soll. Es ist daher unwahrscheinlich, daß z. B. $4_4 a, 1, 1_1 s$ in einer Bande des Typus 2 auftritt, aber nicht in einer Bande des Typus 3.

Berechnung der Grundfrequenz $\delta(s)$. Man kann die Grundfrequenz $\delta(s)$ als Differenz zwischen den Nullagen der Banden 7556 und 7923 Å oder der Banden 10202 und 11007 Å bestimmen. Dies erfordert indessen eine genaue Festlegung der Nullagen. Eine solche wurde in ¹⁾ betreffs der Bande 7923 Å gemacht, und kann mit den ν -Werten der Tabelle 1 auch für 7556 und 11007 Å getroffen werden. Es zeigt sich, daß die J -Numerierung von Mecke und Ziegler für 7556 Å um zwei Einheiten verschoben werden muß. Beide

¹⁾ G. W. Funke, ZS. f. Phys. **104**, 169, 1937.

Bandengruppen geben dann $611,8 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert muß als sehr genau angesehen werden. Der Fehler kann kaum $0,1 \text{ cm}^{-1}$ übersteigen. Die Schwingung $\delta(s)$ tritt nicht als Normalschwingung im ultraroten Spektrum auf, aber es ist Bhagavantam und Veerabhadra Rao¹⁾ gelungen, durch Druckerhöhung bis auf 18 Atm. diese Bande schwach zu erhalten. Sie geben $v_0 = 615 \text{ cm}^{-1}$ an. Der Raman-Wert ist natürlich nicht besonders genau.

Eine Störung in der Bande 7865 Å. Der eine von uns hat früher nachgewiesen, daß Störungen in dem Rotationsschwingungsspektrum von

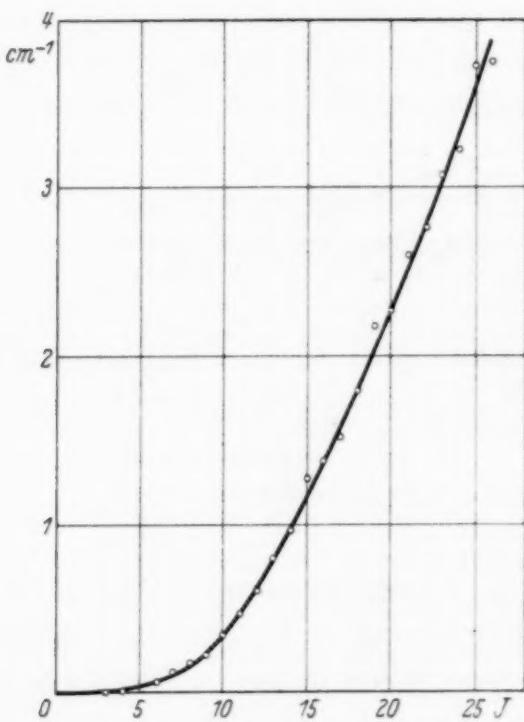


Fig. 5. Störung der Bande 7865 Å.

Acetylen auftreten können²⁾. Besonders konnte eine Störung in der Bande 8618 Å durch das Vorkommen einer ganzen Reihe von Extralinen genau quantitativ behandelt werden. Wir haben jetzt gefunden, daß auch die Bande 7865 Å einer Störung ausgesetzt sein muß. Diese Bande liegt an der kurzwelligen Seite der starken Bande 7887 Å, und beinahe alle P-Linien sind durch den R-Zweig dieser Bande überdeckt. Es ist daher unmöglich, einige Extralinen mit Sicherheit einzuordnen, obgleich eine Anzahl schwä-

¹⁾ S. Bhagavantam und A. Veerabhadra Rao, Proc. of the Ind. Acad. of Sc. **3**, 135, 1936. — ²⁾ G. W. Funke, ZS. f. Phys. **104**, 169, 1937.

cher Linien sowohl im *R*- als auch im *P*-Zweig zu finden sind, die möglicherweise als solche gedeutet werden können. Im Vergleich mit den beiden anderen gestörten Banden ist 7865 Å auch ziemlich schwach, und da die Extralinen, die man erwarten könnte, an dem äußersten Ende der Zweige liegen müßten, würde auch ihre Abwesenheit erklärlich sein. Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß es möglich wäre, durch einen anderen *B*-Wert die Kurve Fig. 5 gerade zu machen. Zwischen $J = 12$ und 26 ist dies ausführbar. Dann muß man einen *B*-Wert 1,1622 benutzen. Eine solche Abweichung von B_{ber} (Tabelle 2) ist jedoch kaum möglich. Dazu kommt, daß die beobachteten Termwerte unterhalb $J = 12$ dann von der Kurve abweichen mit Beträgen, die weit außerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen. Die Kurve Fig. 5 ist daher mit dem nach Gleichung (1) bestimmten *B*-Wert berechnet worden.

Die relative Intensität der P- und R-Zweige in den Banden des Typus 2. Die Bande 7556 Å liegt von anderen Banden ganz frei, und es ist daher von großem Interesse, daß *keine einzige P-Linie* bei einer Absorptionsstrecke von 66 Meteratmosphären beobachtet wird. Dies zeigt, daß die Intensitätsformeln, die Dennison¹⁾ für den symmetrischen Rotator abgeleitet hat, im Falle von Acetylen *nicht quantitativ gelten*. Die Intensität einer *R*-Linie soll sich zu der Intensität einer *P*-Linie wie $J+2/J-2$ verhalten, d. h. schon für $J = 3$ ist dies Verhältnis $5/2$, also kleiner als das Verhältnis 3 : 1 einer starken zu einer schwachen Acetylenlinie und nähert sich für höhere *J*-Werte immer mehr 1. In dem *R*-Zweig sind indessen sowohl starke als auch schwache Linien deutlich zu beobachten, aber von *P*-Linien ist, wie erwähnt, keine Spur zu sehen. Dasselbe gilt für die Bande 9600 Å, ist aber in diesem Falle wegen Überlagerungen nicht so deutlich erkennbar.

Der Dissoziationswert der CH-Bindung. Wie Fig. 3 zeigt, kennt man die CH-Oberschwingungen beim Acetylen bis zu einer so hohen Schwingungsquantenzahl wie $v = 6$. Es könnte dann von Interesse sein, die Arbeit zu berechnen, die zur Abtrennung eines Wasserstoffatoms nötig ist. Die CH-Schwingung folgt nach Mecke der Formel $G(v) = \omega(v + \frac{1}{2}) - x\omega(v + \frac{1}{2})^2 + \Delta\omega$, wo $\Delta\omega$ aus der Formel (16) in der Arbeit von Mecke²⁾ berechnet werden kann. Wenn wir uns auf Niveaus mit $v = l$ beschränken, variiert zwar $\Delta\omega$ ziemlich stark für niedrige *v*-Werte, wird aber bei höheren *v* bald konstant. Dann kann man das Verfahren von

¹⁾ D. M. Dennison, Rev. of Mod. Phys. 3, 280, 1931. — ²⁾ R. Mecke, ZS. f. Phys. 99, 217, 1936.

Birge-Sponer benutzen, das die Formel $D = \omega^2/4 \times \omega$ gibt. Der Dissoziationswert wird 56000 cm^{-1} , wenn man die Nullpunktsenergie von D abzieht. Wenn man nach dem Verfahren von Rydberg¹⁾ $[\Delta G(v)]^2$ als Funktion von v darstellt, und eine Gerade durch die sechs Punkte zieht, kann man zu $\Delta G(v) = 0$ extrapolieren (siehe Fig. 6). Der Dissoziationswert wird danach 43000 cm^{-1} . Wenn man dieselbe Rechnung für HCN macht, wo vier Punkte bekannt sind, erhält man 41000 cm^{-1} . Die Differenz der beiden letzteren Werte liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Man erhält denselben Dissoziationswert, wenn man Niveaus von C_2H_2 bei der Berechnung benutzt, wo eine CC-Schwingung oder eine Deformationsschwingung angeregt ist, wie Fig. 6c und d zeigt. Daß der zweite und der dritte Punkt in Fig. 6 b und c ausgeprochen oberhalb bzw. unterhalb der

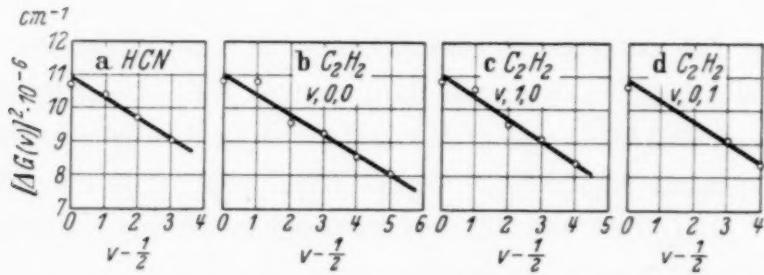


Fig. 6. Die Dissoziationswertextrapolation bei HCN und C_2H_2
nach Rydberg.

- a) CH-Schwingungen bei HCN, b) Oberschwingungen der CH-Schwingungen,
c) CH-Schwingungen in Kombination mit einer CC-Schwingung, d) CH-Schwingungen in Kombination mit einer δ-Schwingung.

Geraden liegen, beruht auf $\Delta\omega$. Für $v = 2$ einer antisymmetrischen CH-Schwingung ist nämlich $\Delta\omega = 0$, während $\Delta\omega$ für $v = 1$ und $3 = 46,5$ bzw. -43 ist. Da die Schwingung $2_2 a, 0, 0$ nicht mit Sicherheit bekannt ist, ist in diesem Falle der berechnete $G(v)$ -Wert benutzt worden.

Man kann natürlich im Zweifel sein, ob man berechtigt ist, den Dissoziationswert mit Methoden wie diese bei einem mehratomigen Molekül zu berechnen, aber wenn es in irgendeinem Falle überhaupt einen Sinn hat, so muß es bei der Valenzschwingung eines gestreckten Moleküls sein. Eine Analogie mit den zweiatomigen Molekülen macht es wahrscheinlich, daß 56000 bzw. 42000 cm^{-1} obere und untere Grenze für den Dissoziationswert ist. Die hier gewonnenen Werte sind größer als der von Heimer²⁾ für das freie Radikal CH gefundene, aber sehr approximative Wert von

¹⁾ R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932. — ²⁾ T. Heimer, ebenda **78**, 771, 1932.

~ 28000 cm⁻¹. Dies ist jedoch zu erwarten, da schon mehrmals gefunden wurde, daß zwei Atome in einem freien Radikal lockerer gebunden sind als in den entsprechenden abgesättigten Molekülen¹).

Der eine von uns wünscht die Gelegenheit zu benutzen, eine frühere Arbeit auf einem Punkte zu berichtigen. Die Deutung der störenden Terme, die in Anm. 1, S. 518 gemacht wurde, kann nicht aufrechterhalten werden, und es dürfte notwendig sein, eine ausführliche Störungstheorie für mehratomige Moleküle abzuwarten.

Herrn Prof. E. Hulthén danken wir für lehrreiche Diskussionen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Mai 1937.

¹) H. Verleger, Phys. ZS. **38**, 83, 1937.

Zur Theorie der Kernkräfte.

Von **Arthur March** in Innsbruck.

(Eingegangen am 24. Juni 1937.)

Die universelle Länge γ geht, wie gezeigt wird, auch in die Theorie der Kernkräfte ein und ergibt sich aus der Proton-Neutronkraft als nahe gleich dem klassischen Elektronenradius. Zum selben Wert führen auch die von Anderson und Neddermeyer sowie Blackett und Wilson durchgeführten Messungen über die Bremsung schnellster Elektronen.

Durch die Fermische Theorie des β -Zerfalls hat die Erforschung der zwischen den schweren Kernteilchen wirksamen Austauschkräfte insofern eine entscheidende Wendung erfahren, als sich die Möglichkeit ergab, diese Kräfte aus dem Feld von virtuell emittierten und reabsorbierten leichten Teilchen (Elektron und Neutrino) zu erklären. Das gelingt nach derselben Methode, nach der man in der Quantenelektrodynamik verfährt, um die durch Photonen vermittelte elektrische und magnetische Wechselwirkung von geladenen Partikeln zu bestimmen¹⁾. Aber eben die Verwendung eines Formalismus, der in der Strahlungstheorie versagt hat, führt auch hier zu unannehbaren Konsequenzen, unter anderem zu einem Potential der Proton-Neutronkraft, das sich für den Abstand $r = 0$ zu minus unendlich ergibt. So entspricht z. B. dem Wechselwirkungsansatz (m, n) nach Iwanenko und Sokolow eine potentielle Energie vom Ausdruck:

$$V = -(-1)^{m+n} g^2 \frac{\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^{2(m+n)} (2m+2n+2)!}{\pi^3 \hbar c (2r)^{2m+2n+5}}, \quad (1)$$

also ein Potentialkrater, der mit $r = 0$ ins Bodenlose sinkt. Mit diesem Ergebnis ist ohne eine weitgehend willkürliche Auslegung nichts anzufangen. Nahegelegt wird eine solche Auslegung durch die Bemerkung, daß V für Abstände r von der Größenordnung des klassischen Elektronenradius, also für Abstände, wie wir sie nach den Massendefekten sowie nach Streuversuchen im Mittel für die schweren Teilchen eines Kerns anzunehmen haben, vernünftige Werte annimmt. Aber bei einer Proportionalität des V zu r^{-11} (für $m+n=3$) hat das nicht viel zu sagen; denn im Bereich von $r = 2$ bis $4 \cdot 10^{-13}$ ändert sich V rund um einen Faktor 10^3 , so daß es nicht schwer fällt, für V irgendeinen vorgegebenen Wert zu erreichen, zumal ja auch die

¹⁾ Ig. Tamm, Nature **133**, 981; **134**, 1010, 1934; D. Iwanenko u. A. Sokolow, ZS. f. Phys. **102**, 119, 1936; Th. Sexl, Naturwissenschaft. 1936, S. 651.

Fermi-Konstante g nur der Größenordnung nach bekannt ist, so daß durch g noch ein weiterer Spielraum zur Verfügung steht. Wenn nun noch weiter der Ausdruck (1) nur bis zum gewünschten Wert von V als gültig erklärt und von dort an bis $r = 0$ durch eine Konstante ersetzt wird, so kann man ein derartiges Verfahren kaum mehr als Theorie bezeichnen, zumal übrigens Weizsäcker darauf hingewiesen hat, daß man auf diese Art für V unter Umständen das falsche Vorzeichen erhält. Weizsäcker¹⁾ hat daher vorgeschlagen, die Singularität in der Weise zu beheben, daß man bei der Berechnung von V die hohen Impulse, von denen eben das Unendlichwerden des Potentials für $r = 0$ herröhrt, streicht. Es stellt sich dann heraus, daß man, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erreichen, keine Impulse der leichten Teilchen zulassen darf, denen eine Wellenlänge unterhalb der Größenordnung des klassischen Elektronenradius entspricht. Wenn das auch ohne weiteres noch immer nicht verständlich ist, so legt es doch die Vorstellung nahe, daß den schweren Teilchen eine endliche Ausdehnung von der Größe des Elektronenradius r_0 zukommt, so daß bei der Emission der leichten Partikel infolge der Interferenz der von den verschiedenen Punkten des ausgedehnten Teilchens ausgehenden Wellen Impulse oberhalb $h/2 r_0$ nicht zustande kommen können. Aber diese Erklärung begegnet natürlich der Schwierigkeit, daß man einer Elementarpartikel eine räumliche Ausdehnung im gewöhnlichen Sinne nicht zuschreiben kann, wenn man nicht von vornherein auf die Anwendung der Dirac-Gleichung verzichten will.

Nun verfügen wir aber jetzt, zumindest in der Strahlungstheorie, über einen Formalismus²⁾, der relativistisch invariant ist und in welchem jedem Elementarteilchen eine — von der Art des Teilchens unabhängige — scheinbare Ausdehnung zukommt. Der Formalismus gibt die Wechselwirkung von Elektron und Photon zutreffend wieder und man darf daher vermuten, daß er auch für die durch das Elektron- und Neutrinfeld vermittelte Wechselwirkung der schweren Kernteilchen zuständig ist. Aus den folgenden Betrachtungen wird hervorgehen, daß das tatsächlich der Fall zu sein scheint und daß die Weizsäckersche Methode im Sinne der vorgeschlagenen allgemeinen Theorie vollkommen korrekt ist.

Wir betrachten nach dieser Theorie das schwere Teilchen genau wie das Elektron als ein ausdehnungsloses Gebilde, dem innerhalb eines Weltgebietes von der Ausdehnung γ kein definierter Ort zukommt. Dem entspricht in den emittierten Elektron- und Neutrinoswellen eine Unbestimmt-

¹⁾ C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **102**, 572, 1936; vgl. auch dessen Buch: Die Atomkerne. Akad. Verlagsges. 1937. — ²⁾ ZS. f. Phys. **106**, 49, 1937.

heit der Phase, was im Formalismus dadurch ausgedrückt wird, daß in den auf die Wellenfunktionen ψ und φ bezüglichen Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} \text{bzw. } & \psi_\varrho^*(\mathbf{r}) \cdot \psi_\sigma(\mathbf{r}') + \psi_\sigma(\mathbf{r}') \cdot \psi_\varrho^*(\mathbf{r}) = \delta_{\varrho\sigma} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ & \varphi_\varrho^*(\mathbf{r}) \cdot \varphi_\sigma(\mathbf{r}') + \varphi_\sigma(\mathbf{r}') \cdot \varphi_\varrho^*(\mathbf{r}) = \delta_{\varrho\sigma} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (2)$$

das singuläre $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ durch eine Funktion $D(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ersetzt wird, die innerhalb des Bereiches γ von Null verschieden ist und die in einer früheren Arbeit eingehend geschilderten Eigenschaften hat. Die Relationen (2) haben dann zur Folge, daß bei der Entwicklung von ψ bzw. φ nach dem zum Impuls gehörigen Orthogonalsystem:

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k, \quad \varphi = \sum_l b_l \varphi_l$$

in die Eigenfunktionen ψ_k und φ_l eine mit wachsendem p zunehmende Unbestimmtheit der Phase eingeht, die für $p = h/2\gamma^1)$ den Betrag 2π erreicht, so daß die Entwicklung über $p = h/2\gamma$ hinaus sich nicht mehr fortsetzen läßt. D. h. aber, es treten in der Emission keine Teilchen mit einem Impuls oberhalb $h/2\gamma$ auf, was eben so zustande kommt, daß eine innerhalb eines Bereiches vom Durchmesser 2γ örtlich nicht definierte Strahlungsquelle keine Wellen mit $\lambda < 2\gamma$ erzeugen kann.

Nehmen wir nun mit Fermi an, daß die Wechselwirkung zwischen den schweren und den leichten Teilchen durch den — als Störung aufgefaßten — Energieoperator $g \int \Psi^* \Phi \psi^* \varphi d\mathbf{r}$ beschrieben werde²⁾, so haben wir zur Bestimmung des zwischen Proton (Ψ) und Neutron (Φ) wirksamen Potentials $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ die Funktionen Ψ , Φ , ψ , φ nach den Eigenfunktionen Ψ_k , Φ_l , ψ_s , φ_t der ungestörten Zustände (d. h. derjenigen, die sich ohne Wechselwirkung einstellen würden) zu entwickeln. Für das Elektron und das Neutrino dürfen wir dafür die zum Impuls gehörigen Eigenfunktionen, also ebene Wellen, nehmen, da das vom Proton ausgehende Coulomb-Feld auf das Elektron eine kaum merkbare und auf das Neutrino überhaupt keine Wirkung ausübt. Wir setzen daher:

$$\psi_s = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_s t - \mathbf{p}_s(\mathbf{r} - \mathcal{A}_s \mathbf{r})),} \quad \varphi_t = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_t t - \mathbf{p}_t(\mathbf{r} - \mathcal{A}_t \mathbf{r}))}, \quad (3)$$

indem wir durch $\mathcal{A}_s \mathbf{r}$ und $\mathcal{A}_t \mathbf{r}$ ausdrücken, daß der Ausgangspunkt der Wellen innerhalb eines Bereiches von der Ausdehnung $|\mathcal{A} \mathbf{r}| = \gamma$ unsicher ist. Entsprechende Ausdrücke gelten für ψ_s^* und φ_t^* , wobei aber die zu diesen

¹⁾ Der Faktor $1/2$ (der in den früheren Arbeiten übersehen wurde) röhrt daher, daß die Grenzwellenlänge nicht durch den Radius, sondern den Durchmesser des Gebietes γ bestimmt wird. — ²⁾ Für die folgenden Betrachtungen genügt es, statt mit 4-komponentigen mit skalaren Wellenfunktionen zu rechnen.

Funktionen gehörige Unsicherheit $\Delta^* \mathbf{r}$ von $\Delta \mathbf{r}$ als unabhängig angenommen werden muß, da sich sonst die Relationen (2) nicht erfüllen ließen. Für das gesuchte Potential V ergibt sich dann durch eine bis zur zweiten Näherung geführte Störungsrechnung¹⁾:

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \sum_{st} \frac{g^2}{E_s + E_t} \psi_s(\mathbf{r}) \cdot \varphi_t^*(\mathbf{r}) \cdot \psi_s^*(\mathbf{r}') \cdot \varphi_t(\mathbf{r}') + \text{konj. Gl. (4)}$$

Ersetzen wir, nach dem Vorschlag von Konopinski und Uhlenbeck, im Wechselwirkungsansatz die Funktionen ψ und φ durch die Ableitungen $\frac{\partial^m \psi}{\partial t^m}$ und $\frac{\partial^n \varphi}{\partial t^n}$, so ändert sich die Konstante g ab in $g \left(\frac{\hbar}{mc^2} \right)^{m+n}$ und an Stelle von $\psi_s \varphi_t^*$ tritt wegen (3) und $E \sim pc$ das Produkt

$$p_s^m p_t^n \left(\frac{c}{\hbar} \right)^{m+n} \psi_s \cdot \varphi_t^*.$$

Es entsteht so, indem wir weiter die Summe als Integral schreiben und dabei beachten, daß es auf jede Zelle der Größe h^3 einen Zustand trifft:

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \frac{g^2}{ch^6} \frac{c^{2(m+n)}}{(mc^2)^{2(m+n)}} \int d\mathbf{p}_s \cdot p_s^{2m} \\ \int d\mathbf{p}_t \frac{p_t^{2n}}{p_s + p_t} e^{\frac{i}{\hbar} \{ (\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_t)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \mathbf{p}_s(\mathcal{J}_s \mathbf{r} - \mathcal{J}_s^* \mathbf{r}') - \mathbf{p}_t(\mathcal{J}_t \mathbf{r} - \mathcal{J}_t^* \mathbf{r}') \}} + \text{konj. Gl., (5)}$$

wobei die Integration über jedes p von 0 bis $h/2\gamma$ zu erstrecken ist. Uns interessiert hier nur die Tiefe des Potentialkraters, also der Wert von V für $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Wir berechnen ihn, indem wir zunächst außer $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ auch alle $\Delta \mathbf{r} = 0$ setzen. Das Integral läßt sich dann elementar ausführen und ergibt für $m + n = 3$ den Wert $16\pi^2 \cdot 0,014 \frac{h^{11}}{(2\gamma)^{11}}$, so daß für $V_{\mathbf{r} = \mathbf{r}'}$ entsteht:

$$V_{\mathbf{r} = \mathbf{r}'} = - \frac{32\pi^2 \cdot 0,014 h^5 g^2}{m^6 c^7 (2\gamma)^{11}}. \quad (6)$$

Es bleibt noch zu berücksichtigen, daß in (5) eine Unbestimmtheit der Phase eingeht. Streng genommen müßten wir also den Mittelwert berechnen, der zustande kommt, wenn wir den in (5) auftretenden $\Delta \mathbf{r}$ alle möglichen Richtungen und jeden Betrag bis γ geben. Man erkennt aber leicht, daß dieser Mittelwert sich von (6) nur um einen unwesentlichen Faktor von der Größenordnung 1 unterscheiden wird. Denn diejenigen $\Delta \mathbf{r}$, deren Betrag klein gegen γ ist, geben überhaupt nichts aus und der Einfluß der großen $\Delta \mathbf{r}$ ist gering, weil die Produkte $\mathbf{p} \cdot \Delta \mathbf{r}$ aus geometrischen Gründen überwiegend nahe Null sind. Für eine Untersuchung, bei der es nur auf die Größenordnung von V ankommt, kann daher der Faktor vernachlässigt werden.

¹⁾ Vgl. C. F. v. Weizsäcker, Die Atomkerne, S. 188.

(6) läßt nun eine ziemlich genaue Abschätzung von γ zu. Nehmen wir für das Potential V der Proton-Neutronkraft den Wert $30 \cdot 10^{-6}$ erg an, der nach Streuversuchen als sehr wahrscheinlich gelten kann, und für die Fermi-Konstante g die Größenordnung $4 \cdot 10^{-50}$ gem, so ergibt sich für γ der Wert $3,1 \cdot 10^{-13}$ cm, also fast genau der klassische Elektronenradius r_0 . Wegen der hohen Potenz, in der γ auftritt, ist das Resultat gegen Fehler in g und V ziemlich unempfindlich und der vernachlässigte Faktor, der durch die Phasenmittelung entsteht, kann den Wert von γ nur noch etwas weiter gegen r_0 verschieben.

Unsere Auffassung, daß γ als eine universelle, in der Weltmetrik begründete Konstante zu betrachten sei, bestätigt sich also zunächst wenigstens insofern, als aus der Proton-Neutronkraft für γ die zu erwartende Größenordnung folgt. Vergleichen wir aber den Wert mit dem, der aus der Masse m des Elektrons hervorgeht, so ergibt sich eine Schwierigkeit. Nimmt man nämlich an, daß m rein elektromagnetischen Ursprungs sei, so erhält man für γ den Wert $3 r_0$. Denn zunächst einmal ist die elektrostatische Selbstenergie des Elektrons infolge der scheinbaren räumlichen Ausdehnung nicht $\frac{e^2}{\gamma}$, sondern $\frac{3 e^2}{2\gamma}$, und weiter kommt noch eine gleich große magnetische

Eigenenergie im Betrage von $\frac{e^2}{2\gamma} \alpha^2 = \frac{3 e^2}{2\gamma}$ hinzu¹⁾, so daß also die Gesamt-

energie $\frac{8 e^2}{\gamma}$ wird, entsprechend einem γ vom Wert $3 r_0$. Aber $\gamma = 3 r_0$ würde für V einen rund 1000 mal zu kleinen Wert geben und würde sich auch nicht mit der Reichweite der Kernkräfte in Einklang bringen lassen, die, nach den Massendefekten und nach Streuversuchen zu urteilen, eher kleiner, sicher aber nicht größer als r_0 ist. Es bleiben daher, wenn man nicht überhaupt die Anwendung der γ -Theorie auf Kernphänomene verwerfen will, nur zwei Möglichkeiten. Entweder ist die aus der Fermi-Theorie abgeleitete Formel (6) für das Potential V nicht zuverlässig oder aber m enthält außer der elektromagnetischen noch eine unbekannte Energie negativen Vorzeichens. Was die erste Möglichkeit betrifft, so ist zuzugeben, daß die Fermische Theorie nur ein Provisorium darstellt, das bei Zugrundelegung eines (m, n) -Ansatzes quantenmechanisch nicht einmal korrekt formuliert ist, weil dann ψ^* und φ^* nicht mehr die zu ψ und φ gehörigen Impulse bedeuten, so daß die Vertauschungsrelationen (2) hinfällig werden. Aber die Übereinstimmung der Resultate mit der Erfahrung ist immerhin so gut,

¹⁾ ZS. f. Phys. 106, 49, 1937.

daß sich vermutlich in der endgültigen Theorie an ihnen nicht viel ändern wird. Wir möchten daher die andere Annahme, daß in der Elektronmasse noch eine negative Energie steckt, durch welche die gesamte Masse von $\frac{3e^2}{\gamma}$ auf ungefähr $\frac{e^2}{\gamma}$ erniedrigt wird, für wahrscheinlicher halten, zumal für den Wert $\gamma \sim r_0$ auch die noch zu erwähnenden direkten Messungen sprechen.

Daß die Elektronmasse m , wenn unsere Überlegung zutrifft, sich nicht rein elektromagnetisch erklären läßt, ist eine Enttäuschung. Man muß sich aber fragen, ob die Möglichkeit einer solchen Deutung überhaupt von vornherein zu erwarten war. Ihr Bestehen würde doch letzten Endes besagen, daß die Existenz des Elektrons allein aus den elektromagnetischen Feldgesetzen heraus erklärbar sei, was bestimmt nicht der Fall ist, solange man nicht Ideen von der Art zu Hilfe nimmt, wie sie der Mieschen Elektrodynamik zugrunde liegen. Bis dahin wird nicht zu begreifen sein, wie das Elektron zusammenhalten könnte, wenn in ihm nur Kräfte wirkten, die es auseinander zu treiben suchen. Diesen Kräften muß doch wohl eine negative Energie entgegenwirken und die einmal geäußerte Ansicht, daß die innere Struktur des Elektrons kein sinnvolles Problem sei, ist daher weiter kaum aufrechtzuerhalten. Im übrigen mag hier die Bemerkung am Platze sein, daß beim Neutron gerade die umgekehrten Verhältnisse vorliegen, indem dort die Rückwirkung, die das Teilchen durch das ausgestrahlte und reabsorbierte Elektron- und Neutrinofeld auf sich selbst ausübt, zu einer negativen Selbstenergie (von der Größenordnung der Protonmasse) führt, während die positive anscheinend durch Kräfte ganz anderer Art zustandekommt. Auch dort wird es also nicht möglich sein, die Masse M auf γ und g (das der Ladung e korrespondiert) zurückzuführen.

Die genaue Bestimmung von γ würde danach ein kaum lösbares Problem sein, wenn sich nicht den Messungen von Anderson und Neddermeyer¹⁾ sowie denen von Blackett und Wilson²⁾ über die Bremsung schnellster Elektronen direkt die Grenze entnehmen ließe, bis zu der die Quantenmechanik sich als gültig erweist. Diese Versuche sind grundsätzlich von entscheidender Wichtigkeit, da aus ihnen unzweideutig hervorgeht, daß das von den abgebremsten Elektronen ausgestrahlte Spektrum tatsächlich, wie die Theorie behauptet, bei einer bestimmten Wellenlänge von der Größenordnung r_0 abbricht. Die Bremsung eines Elektrons beim Durchgang durch

¹⁾ C. D. Anderson u. S. A. Neddermeyer, Phys. Rev. **48**, 486, 1935.

— ²⁾ P. M. S. Blackett u. I. G. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **160**, 304, 1937; vgl. auch R. Crussard u. G. Leprince-Ringuet, C. R. **204**, 240, 1937, die zu denselben Ergebnissen kommen.

Materie kommt hauptsächlich durch die Ausstrahlung großer Quanten zustände¹⁾, die nahezu die gesamte kinetische Energie der Partikel ausmachen, und sollte nach der bekannten Theorie von Bethe und Heitler für sehr große Energien E nach dem Gesetz $R = \frac{1}{E} \frac{dE}{dx} = \text{const}$ vor sich gehen.

In Wirklichkeit fällt jedoch nach Blackett bei $E = 2 \cdot 10^8$ e-Volt die experimentelle R -Kurve scharf auf Werte ab, die weit unterhalb der geforderten Konstanten liegen. Nach der γ -Theorie ist der scharfe Abfall bei $\lambda = 2\gamma$ zu erwarten, woraus für γ fast genau der Wert r_0 folgt. Eben dieses Ergebnis, das mit der Bestimmung von γ aus den Kernkräften ausgezeichnet übereinstimmt, bestärkt uns in der Vermutung, daß die Masse des Elektrons nicht rein elektromagnetischen Ursprungs sein könne.

Im übrigen läßt sich natürlich erst nach einer eingehenden Untersuchung beurteilen, mit welcher Genauigkeit γ aus den Blackettschen Messungen bestimmt werden kann. Die ersten Abweichungen von der Theorie setzen bereits vor dem scharfen Abfall etwa bei $0,7 \cdot 10^8$ e-Volt ein. Die Erklärung dafür ist die, daß in der emittierten Strahlung bei Annäherung an $\lambda = 2\gamma$ eine zunehmende Verwaschenheit der Phase eintritt, wodurch bereits vor Erreichen der Grenzwellenlänge die Übergangswahrscheinlichkeiten herabgesetzt werden. Wenn man einer rohen Schätzung trauen darf, läßt sich auch aus der angegebenen Energie auf $\gamma \sim r_0$ schließen. Aber darüber ist erst auf Grund einer Untersuchung, über die noch berichtet werden soll, ein sicheres Urteil möglich.

¹⁾ Vgl. darüber das ausgezeichnete Buch von W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*, Oxford, Clarendon Press, 1936.

Über den Gültigkeitsbereich des Wärmesatzes von Nernst.

Bemerkung zu einer Abhandlung von Herrn H. Schmolke.

Von **Otto Redlich** in Wien.

(Eingegangen am 10. Juni 1937.)

Herr Schmolke¹⁾ kritisiert eine in der deutschen Ausgabe der „Thermodynamik“ von Lewis und Randall²⁾ enthaltende Bemerkung. Ich halte mich für verpflichtet festzustellen, daß diese Kritik nicht Lewis und Randall, sondern mich betrifft, da das Zitat einem von mir verfaßten Zusatzkapitel entnommen ist, was Herr Schmolke offenbar übersehen hat. Ferner sei bemerkt, daß der letzte Satz des Zitats unvollständig ist; Herr Schmolke bricht nämlich gerade vor dem Nebensatz „„, solange der Betrag des zu erwartenden Energieunterschiedes nicht näher gegeben ist“ ab, der von entscheidender Bedeutung ist. Schließlich hat Herr Schmolke übersehen, daß die selbständige Postulierung des Unerreichbarkeitsprinzips in meiner Darstellung ausdrücklich vorausgesetzt ist. Da der Sachverhalt durch Untersuchungen verschiedener Verfasser in den letzten Jahren wohl hinreichend aufgeklärt wurde, glaube ich nicht, den Raum dieser Zeitschrift zu einer weiteren Erörterung in Anspruch nehmen zu dürfen.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

¹⁾ H. Schmolke, ZS. f. Phys. **104**, 221, 1937. — ²⁾ G. N. Lewis, M. Randall, „Thermodynamik“, übersetzt von O. Redlich, Wien, J. Springer, 1927, S. 438.

B e r i c h t i g u n g
zu der Arbeit: „Zur Optik dünner Metallfilme“¹⁾.

Von **H. Wolter.**

In dieser Arbeit hat sich auf S. 286 ein Druckfehler eingeschlichen.
 Die erste der Gleichungen (21) muß heißen

$$I_r = \frac{(n_3 - n_1 + \gamma n k)^2 + \frac{\gamma^2}{4} (n^2 - k^2)^2}{(n_3 + n_1 + \gamma n k)^2 + \frac{\gamma^2}{4} (n^2 - k^2)^2}.$$

Im Zähler war also ein Vorzeichen falsch.

¹⁾ H. Wolter, ZS. f. Phys. **105**, 269, 1937.